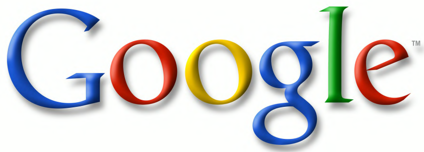


JAHRBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER




B. WESTERMANN & CO.
NEW YORK
812 BROADWAY

JAHRBUCH DER CHEMIE.

JAHRBUCH DER CHEMIE.

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-Braunschweig, R. BENEDIKT-Wien,
C. A. BISCHOFF-Riga, E. F. DÜRRE-Aachen, J. M. EDER-Wien,
P. FRIEDLAENDER-Karlsruhe, C. HÄUSSERMANN-Stuttgart,
M. MÄRCKER-Halle, W. NERNST-Göttingen, F. RÖHMANN-
Breslau, K. SEUBERT-Tübingen.

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG.

IV. JAHRGANG. 1894.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1895.

VORWORT.

Der vierte Jahrgang dieses Jahrbuches schliefst sich nach Umfang und Anordnung des Stoffes durchaus seinen Vorgängern an. Dagegen sind diesmal in der Liste der Mitarbeiter einige Aenderungen zu verzeichnen.

Herr Prof. Nernst war durch die Neueinrichtung des physikalisch-chemischen Institutes in Göttingen so sehr in Anspruch genommen, dafs es ihm nicht möglich war, den Bericht über physikalische Chemie wie bisher allein zu verfassen. In dankenswerther Weise hat sich Herr Dr. F. W. Küster in Marburg bereit finden lassen, einen Theil desselben zu bearbeiten.

Das Kapitel Anorganische Chemie ist aus den bewährten Händen Gerhard Krüfs' in die des Herrn Prof. Seubert in Tübingen übergegangen. Arbeitsüberlastung des bisherigen Verfassers, veranlafst besonders durch die Herausgabe der Zeitschrift für anorganische Chemie, war der Grund zu diesem Wechsel. Krüfs hat sich aber der dadurch herbeigeführten Entlastung kaum erfreuen können: er erkrankte und starb zu Anfang dieses Jahres. Sein Nachfolger hat ihm an der Spitze seines Berichtes einige Worte der Erinnerung gewidmet. Der Herausgeber fühlt sich gedrungen dem hinzuzufügen, dafs der Verstorbene nicht nur ein eifriger, sondern ein aufopfernder Mitarbeiter des Jahrbuches gewesen ist: das gemeinsame Unternehmen lag ihm so sehr am Herzen, dafs er ihm auch unter sehr schwierigen

Verhältnissen so lange treu blieb, als seine Kräfte es irgend gestatteten.

Endlich ist die chemische Technologie der Spinnfasern, über welche bisher der Herausgeber berichtete, von Herrn Prof. Dr. P. Friedlaender in Karlsruhe bearbeitet worden.

Braunschweig, im Mai 1895.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

Verzeichnifs der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts-Braunschweig: Pharmaceutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Professor Dr. R. Benedikt-Wien: Technologie der Fette.

Professor Dr. C. A. Bischoff-Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. E. F. Dürre-Aachen: Metallurgie.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rath, und E. Valenta-Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender-Karlsruhe: Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Häufsermann-Stuttgart: Anorganisch-chemische Technik; Explosivstoffe.

Professor Dr. M. Märcker, Geh. Reg.-Rath, E. H. Schultze und W. Naumann-Halle a. d. S.: Agriculturchemie; Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Professor Dr. Richard Meyer-Braunschweig: Theer- und Farbenchemie.

Professor Dr. W. Nernst-Göttingen und Dr. F. W. Küster-Marburg i. H.: Physikalische Chemie.

Professor Dr. F. Röhmann-Breslau: Physiologische Chemie.

Professor Dr. K. Seubert-Tübingen: Anorganische Chemie.

INHALTSVERZEICHNISS.

XV.

Physikalische Chemie.

Von

F. W. Küster und **W. Nernst.**

Der Bericht des Jahres 1894 mufs leider mit der Erinnerung an das Hinscheiden dreier der genialsten Physiker Deutschlands, H. v. Helmholtz, A. Kundt und H. Hertz, begonnen werden. Die Grofsthaten dieser Forscher, die mehr oder weniger direct auch die physikalische Chemie beeinflufst haben und in vielleicht noch viel höherem Mafse beeinflussen werden, sind zu bekannt, um eines besonderen Hinweises an dieser Stelle zu bedürfen. — Auch der 100jährige Todestag Lavoisier's (gest. 8. Mai 1794) fiel in das Berichtsjahr.

Als ein erfreuliches Ereignifs darf wohl die Begründung eines eigenen grofsen Institutes für physikalische Chemie an der Universität Göttingen begrüfst werden.

Die wachsende Bedeutung der Elektrochemie für die wissenschaftliche Forschung wie für die chemische Technik hat ferner dazu geführt, an den meisten technischen Hochschulen besondere Einrichtungen für den Unterricht in dieser neuen Disciplin zu treffen. Auch ist im Laufe des Berichtsjahres eine deutsche elektrochemische Gesellschaft begründet worden.

Literatur. Von dem Büchermarkte des hinter uns liegenden Jahres sind eine ganze Reihe dankenswerther Bereicherungen der physikalisch-chemischen Literatur zu verzeichnen.

Das Thermometer, dessen Bedeutung als eines der wichtigsten Hülfsmittel des Physikochemikers durch eine Reihe von Arbeiten des verflossenen Jahres wieder so recht in den Vordergrund gerückt worden ist, wurde von J. Pernet, W. Jäger und E. Gumlich in dem ersten Bande „Wissenschaftliche Abhandlungen

der physikalisch-technischen Reichsanstalt: Thermometrische Arbeiten, betreffend die Herstellung und Untersuchung der Quecksilbernormalthermometer" (Berlin, bei J. Springer, 1894; 544 Seiten; Preis 30 M.) ausführlich behandelt. Das Ergebnifs dieser aufserordentlich gewissenhaften Arbeiten ist, dafs die individuelle Temperaturmessung auf etwa 2 Milligrade gesichert ist.

H. F. Wiebe veröffentlichte auf Grund neuer, ebenfalls in der Reichsanstalt ausgeführter Versuche berechnete „Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes zwischen 76 und 101,5°" (Braunschweig, bei Friedr. Vieweg u. Sohn, 1894; VII u. 30 Seiten; Preis 2 M.), welche stellenweise nicht unerhebliche Abweichungen von den Regnault'schen Zahlen aufweisen.

Von rein energetischem Standpunkte aus und unter (allerdings nur scheinbarem) Verzicht auf sonst gebräuchliche Hypothesen stellte G. Helm die Thatsachen der allgemeinen Chemie dar in dem Buche „Grundzüge der mathematischen Chemie. Energetik der chemischen Erscheinungen" (Leipzig, W. Engelmann, 1894; VI u. 138 Seiten; Preis 3 M.). Von O. E. Meyer erschien in 2. Auflage „Die kinetische Theorie der Gase" (Erste Hälfte. Breslau, Maruschke u. Berendt; 208 Seiten; Preis 5 M.). In Bezug auf Inhalt und Darstellung scheint diese zweite Ausgabe nur wenig von der vor nunmehr 18 Jahren erschienenen ersten abzuweichen, ganz im Gegensatz zu der 2. Auflage, welche J. H. van 't Hoff von seinem Buche „Die Lagerung der Atome im Raume" veranstaltete (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1894; XII u. 147 Seiten; Preis 4 M.). Das von J. Wislicenus mit einem Vorwort versehene Werk trägt der Entwickelung der Stereochemie bis zur Gegenwart mit grofser Vollständigkeit Rechnung; ganz neu hinzugekommen ist das Schlufscapitel über die Stereochemie des Stickstoffs. Das ausführliche „Handbuch der Stereochemie" von P. Walden und C. A. Bischoff, dessen erster Band im vorigen Jahre angezeigt werden konnte, liegt jetzt auch vollständig vor (Frankfurt a. M., H. Bechhold, 1894; 1060 Seiten; Preis 34 M.). Einem dringenden, von jedem im Unterrichtslaboratorium thätigen und nicht gerade ultraconservativen Fachgenossen wohl schon empfundenen Bedürfnifs versprechen die aus W. Ostwald's Feder stammenden „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie" (Leipzig, W. Engelmann, 1894; VI u. 187 Seiten; Preis 4 M.) gerecht zu werden.

Während die Technik der analytischen Chemie, angespornt durch die unaufhörlich fortschreitenden Anforderungen des täglichen Lebens in Wissenschaft und Industrie, eine weitgehende Ausbildung erfahren hat, war im auffallenden Gegensatz hierzu die wissenschaftliche Entwickelung des Gebietes ganz in das Hintertreffen ge-

rathen. Das vorliegende Buch soll nun diesem Mangel abhelfen, es ist bestimmt, an der Hand der Errungenschaften der allgemeinen Chemie die täglich geübten und altvertrauten Erscheinungen der analytischen Chemie in einem neuen, wissenschaftlichen Lichte darzustellen. Wer die neuesten Erscheinungen vom Büchermarkt der analytischen Chemie durchblättert, wird allerdings zu der Ueberzeugung gedrängt werden, dafs es leider wohl noch lange dauern wird, ehe die in dem Ostwald'schen Buche dargestellten Lehren Allgemeingut unserer Analytiker — wenn auch nur der lehrenden — sein werden. In erster Linie ebenfalls für das Unterrichtslaboratorium bestimmt sind die von F. W. Küster berechneten und mit eingehenden Erläuterungen versehenen „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker" (Leipzig, Veit u. Comp., 1894; 65 Seiten; Preis 1,50 M.). Dieselben sollen einmal die Rechenarbeit des Chemikers auf ein Minimum reduciren, sie sollen aber auch dem Lernenden eine Anleitung geben, wie die von ihm erhaltenen Daten mit Kritik zu verwerthen sind; und in letzterem Punkte wird bekanntlich ganz besonders viel gesündigt, nicht nur von Lernenden, sondern auch von Unterrichtenden. Die vorliegenden Rechentafeln werden hoffentlich auch das Ihre dazu beitragen, den auf Sauerstoff gleich 16 bezogenen Atomgewichten eine immer gröfsere Verbreitung zu sichern. Unter dem Titel „Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre" erscheint von W. Ostwald ein gut ausgestattetes Werk, das diesen gegenwärtig im Vordergrunde des Interesses stehenden Zweig unserer Wissenschaft mit grofser Ausführlichkeit und unter ganz besonderer Berücksichtigung der historischen Entwickelung behandelt (Leipzig, Veit u. Comp., ca. 10 Lieferungen à 2 M. Erschienen ist Lieferung 1 bis 7 mit 560 Seiten). Von Ostwald's Classikern der exacten Wissenschaften (Leipzig, Wilh. Engelmann) wurde im letzten Jahre u. a. ausgegeben: Nr. 42: „Das Volumgesetz gasförmiger Verbindungen" von A. v. Humboldt und von J. F. Gay-Lussac (42 Seiten; Preis 60 Pf.); Nr. 44: „Das Ausdehnungsgesetz der Gase", Abhandlungen von Gay-Lussac, Dalton, Dulong und Petit, Rudberg, Magnus, Regnault (211 Seiten; Preis 3 M.); Nr. 45: „Elektrochemische Untersuchungen" von Humphry Davy (92 Seiten; Preis 1,20 M.).

Hülfsmittel. Für den Chemiker und ganz besonders für den Physikochemiker von grofser praktischer Bedeutung sind die eingehenden Untersuchungen, denen das Glas in seinen verschiedensten Varietäten hinsichtlich seiner Verwendbarkeit für chemische und physikalische Zwecke unterzogen wurde. Von den

diesbezüglichen Arbeiten mögen hier die von F. Förster[1]), A. Winkelmann und O. Schott[2]), F. Kohlrausch[3]) und W. Niehls[4]) genannt werden. E. Baly und J. Corley[5]) construirten ein für höhere Temperaturen bestimmtes Thermometer, das an Stelle von Quecksilber die bekannte flüssige Legirung von Kalium und Natrium enthält, deren Siedepunkt erst bei etwa 700° liegt. Das gewöhnliche Quecksilberthermometer wurde von W. Niehls[6]) für Temperaturen bis zu 550° dadurch brauchbar gemacht, dafs bei 600° noch nicht erweichendes Jenenser Borosilicatglas zur Anwendung gelangte und dafs der Raum über dem Quecksilber mit Kohlendioxyd von 20 Atmosphären Druck angefüllt wurde. Das Ablesen dieser übrigens sehr zuverlässigen Thermometer wird durch eine auf der Rückseite eingebrannte schwarze Emailschicht sehr erleichtert. F. Mahlke[7]) construirte einen Thermometervergleichungsapparat für Temperaturen zwischen 250 und 600°, mit Hülfe dessen er nachweisen konnte, dafs man mit Quecksilberthermometern und unter Zuhülfenahme von „Fadenthermometern" noch über 500° hinaus und bis in das Gebiet der beginnenden Rothgluth hinein Temperaturbestimmungen mit einer Genauigkeit bis auf Decigrade ausführen kann. Einen neuen, für die Gewichtsbestimmung von Gasen bestimmten Apparat, das „Gasbaroskop", beschreibt G. Bodländer[8]). Das Eigenthümliche der hier zur Anwendung gelangten Methode besteht darin, dafs die Gasmenge, deren Gewicht bestimmt werden soll, durch zweckentsprechende Aenderung des Druckes immer auf ein ganz bestimmtes, von der Temperatur abhängiges Volum gebracht wird, so dafs eine Multiplication mit einem ein- für allemal feststehenden Factor, dem Druck und dem Molekulargewicht des abgesperrten Gases das Gewicht des letzteren ergiebt. Der Apparat ist einer sehr umfassenden Anwendung fähig, indem er mit Vortheil überall da benutzt werden kann, wo bei Reactionen Gase zur Anwendung gelangen oder als Producte auftreten.

C. Pulfrich construirte ein von der Firma Zeifs in Handel gebrachtes Spectroskop[9]) von ganz besonders starker Dispersion und ein Colorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaar[10]).

---

[1]) Zeitschr. f. Instrum. 1893, 457—465; Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 299—322, 322—335 und 381—396. — [2]) Zeitschr. f. Instrum. 1894, 6—8; Wied. Ann. **51**, 730—746. — [3]) Ber. **26**, 2998—3003. — [4]) Journ. Am. chem. soc. **16**, 406—408. — [5]) Ber. **27**, 470—471. — [6]) Journ. Am. chem. soc. **16**, 396—398. — [7]) Zeitschr. f. Instrum. **14**, 73—79. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 425—431. — [9]) Zeitschr. f. Instrum. **14**, 354—363. — [10]) Ibid. **14**, 210.

Stöchiometrische Untersuchungen.

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Vor einigen Jahren war ein scharfer Streit entbrannt über die Frage, ob es richtiger sei, die Atomgewichte der Elemente auf Sauerstoff gleich 16 oder aber auf Wasserstoff gleich 1 zu beziehen. Die große Mehrzahl derer, welche zu dieser Frage Stellung nahmen, äußerte sich dahin, daß nur der Sauerstoff die Grundlage für die übrigen Atomgewichte sein könne; denn sollte der Wasserstoff als Einheit dienen, so könnte die Beziehung dieses Maßes auf die zu messenden Größen doch immer nur indirect durch Vermittelung des Sauerstoffs als Hülfsmaß erfolgen, dessen Verhältniß zum Grundmaße selbst aber viel zu unsicher bekannt ist, um ein solches Verfahren auch nur als praktisch gerechtfertigt erscheinen zu lassen.

Daß nun unsere Kenntniß des Verhältnisses der Atomgewichte des Sauerstoffs und des Wasserstoffs thatsächlich eine sehr mangelhafte ist im Vergleich zu der außerordentlich großen Sorgfalt, welche schon von einer großen Anzahl der hervorragendsten Forscher auf die Ermittelung dieses Werthes verwandt worden ist, das geht wieder deutlich hervor aus einer neuen Experimentaluntersuchung Thomsen's über diesen Gegenstand[1]. Es wurde hier ein völlig neuer, indirecter Weg eingeschlagen, indem als Grundlage das Verhältniß der Molekulargewichte von Chlorwasserstoff und Ammoniak mit möglichster Genauigkeit ermittelt wurde. Dieses Verhältniß ergab sich auf Grund zahlreicher, unter einander vorzüglich stimmender Einzelversuche zu 2,13934 $\pm$ 0,0009 (auf das Vacuum reducirt). Setzt man nun nach Stas Cl = 35,457 und N = 14,044, so folgt H = 0,9989; benutzt man die Ostwald'schen Zahlen Cl = 35,4529 und N = 14,0410, so wird H = 0,99946. Das überraschende Resultat dieser mit peinlichster Sorgfalt durchgeführten Untersuchung ist demnach, daß das Atomgewicht des Wasserstoffs fast genau gleich 1,0000 zu setzen wäre, während man auf Grund früherer, nicht minder zuverlässig erscheinender Arbeiten berechtigt erschien, dieses Verhältniß weit höher, nach Scott etwa gleich 1,0087 zu veranschlagen; die Abweichung beider Zahlen beträgt also beinahe ein Procent!

L. Meyer und K. Seubert[2] machten nun auf eine schwache Seite der Thomsen'schen Methode aufmerksam. Da letztere eine indirecte ist, so häufen sich die Unsicherheiten der Grundlagen

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 398—406. — [2] Ber. 1894, 2770—2773.

im Resultate an; besteht in den Atomgewichten des Chlors und des Stickstoffs auch nur eine Unsicherheit von 0,005, so kann das Resultat schon um 0,6 Proc. falsch sein. Es tritt also von Neuem eclatant vor Augen, wie wenig genau wir im Grunde das Verhältnifs H:O kennen, und wie ungeheuer schwierig es ist, über diesen Werth Zuverlässiges zu ermitteln. Jeder Unbefangene wird deshalb von Neuem in der Ueberzeugung bestärkt werden, dafs es durchaus unlogisch wäre, die Atomgewichte der Elemente unter Benutzung dieses schlecht gekannten Verhältnisses auf den Wasserstoff umzurechnen. Und doch fühlen sich L. Meyer und K. Seubert unbegreiflicher Weise angesichts der vorstehend skizzirten Resultate in ihrer Hoffnung bestärkt, dafs der Wasserstoff bei den Fachgenossen als „die einzig logisch zulässige“ und „philosophisch begründete“ Einheit der Atomgewichte wieder zu Ansehen gelangen werde.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

W. Ramsay setzte in Gemeinschaft mit E. Aston[1]) seine so bedeutsamen Untersuchungen über die Molekulargröfse von Flüssigkeiten weiter fort (vgl. dieses Jahrbuch 1893, 14—22). Auf demselben Wege wie früher ergab sich, dafs Phenol zwischen 46 und 78° theilweise complexe Moleküle bildet, jedoch nicht in dem Grade, wie andere Alkohole. Brom besitzt als Flüssigkeit dieselbe Molekel wie als Gas, Association macht sich nur in ganz untergeordnetem Grade bemerkbar, was hingegen bei Salpetersäure in so hohem Grade der Fall ist, dafs sich für diese zwischen 12 und 46° beinahe das Doppelte des normalen Molekulargewichts berechnet. Ein ganz ungewöhnliches Resultat ergab sich für die Schwefelsäure bis zu 132,5°, für welche Ramsay die Molekularformel $(H_2SO_4)_{32}$ berechnet — ein Ergebnifs, das von Sp. U. Pickering natürlich sofort wieder zu Gunsten der Hydrattheorie ausgebeutet wurde, indem er den ersten „Knick“ bei der Mischung $(H_2SO_4)_{36} + H_2O$ herausgerechnet hatte. Ramsay war denn auch so liebenswürdig, zuzugeben, dafs sich auch wohl eine Association der Schwefelsäure entsprechend der Formel $(H_2SO_4)_{36}$ mit seinen Resultaten vereinigen lasse, so dafs Herr Pickering der Mühe enthoben ist, seinen „Knick“ wo anders hin zu rechnen. Bei höherer Temperatur zerfallen übrigens die Schwefelsäuremoleküle so rasch, dafs zwischen 227 und 289° die Complexität nur noch der Zahl 2,8 entspricht. Phosphor bildet auch als Flüssigkeit die Molekel P_4, Nitroäthan verräth merkwürdiger Weise Association, Chlor-

---

[1]) Journ. chem. soc. 1894, 173; Chem. News 69, 57.

pikrin aber weist einfache Moleküle auf. Beide Forscher untersuchten im Anschlufs an diese Arbeiten die molekulare Oberflächenenergie von Mischungen sich nicht associirender Flüssigkeiten[1]). Das Resultat ist kurz, dafs sich bei manchen Gemischen, wie Toluol und Piperidin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, die Oberflächenspannung aus der Zusammensetzung der Mischung berechnen läfst. Bei anderen Paaren ist das jedoch nicht möglich, der Temperaturcoëfficient der molekularen Oberflächenspannung ist aber auch hier — bei dem Gemisch Chlorbenzol-Aethylendibromid — derselbe, wie er den sich nicht associirenden Flüssigkeiten zukommt. Die vierte der untersuchten Mischungen, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, giebt ganz unregelmäfsige Resultate, so dafs die molekulare Oberflächenenergie der Flüssigkeiten nicht als additive Eigenschaft aufgefafst werden darf. Dieselben Forscher haben weiter[2]) die molekulare Oberflächenenergie der Ester und ihre Aenderung mit der chemischen Constitution einer experimentellen Bearbeitung unterzogen. Sie ermittelten für eine Anzahl von Estern die kritische Temperatur und die Constanten k und d der früher (siehe dieses Jahrbuch 1894, 21) von Ramsay und Shields gegebenen Gleichung

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k(\tau - d)$$

und erhielten dabei die folgenden Werthe:

	krit. Temp.	k	d
Methylformiat	214,0	2,042	5,9
Methylacetat	233,7	2,109	4,5
Methylpropionat	257,4	2,182	5,3
Methylbutyrat	281,25	2,220	3,75
Methylisobutyrat	267,55	2,248	5,25
Aethylformiat	235,4	2,020	4,5
Aethylacetat	251,0	2,226	6,7
Aethylpropionat	272,9	2,240	4,9
Propylformiat	264,85	2,110	4,85
Propylacetat	276,2	2,227	5,0

Die Abhängigkeit des Werthes k vom Säureradical ist augenfällig, beide wachsen gleichzeitig.

Im Hinblick auf diese Arbeiten Ramsay's erörterte Ph. A. Guye ebenfalls die Polymerisation der Flüssigkeitsmoleküle[3]). Gewisse Abweichungen, welche manche Flüssigkeiten von den Forderungen der van der Waals'schen Theorie zeigen, können dadurch ihre Erklärung finden, dafs sich die Moleküle der fraglichen Substanzen beim Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand polymerisiren. Es sind nun

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 89—97. — [2]) Ibid. 15, 98—105. — [3]) Arch. sc. phys. nat. 31, 38—48, 164—175, 176—180, 463—480; C. r. 119, 852—854.

dies gerade die nämlichen Verbindungen, welchen man auch nach den Ramsay'schen Capillaritätsversuchen complexere Molekel zuschreiben mufs. Ist eine Flüssigkeit stärker polymerisirt, als ihr gesättigter Dampf, so treten folgende Erscheinungen auf: 1. Die Linie, welche den Mittelwerth der Dichten im flüssigen und gasförmigen Zustande, abhängig von der Temperatur, darstellt, ist gekrümmt. 2. Die Verdampfungswärme nimmt nicht stetig mit der Temperatur ab, sondern besitzt einen Maximalwerth. 3. Die Dampfspannungscurve verläuft so unregelmäfsig, dafs sie zum Durchschnitt mit normal verlaufenden Curven kommt. 4. Die Constante der van der Waals'schen Formel

$$\log \pi - \log p = f \frac{\vartheta - T}{T}$$

ist meist (aber nicht immer!) gröfser, als der normale Werth 3,06.

Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes wurden von verschiedenen Seiten weitere Untersuchungen angestellt, die hauptsächlich durch die mehrfach aufgestellte Behauptung veranlafst wurden, die Erscheinungen beim kritischen Punkte seien doch nicht so ganz einfache, als welche sie meist dargestellt zu werden pflegen. P. Galitzin z. B. kam auf Grund eingehender und augenscheinlich sehr sorgfältiger Beobachtungen[1]) zu dem Ergebnifs, dafs beim Aethyläther der Meniscus bei 193,8 bis 194,2° verschwinde, aber erst bei 193,2 bis 193,5° wieder erscheine, also etwa 0,6° niedriger. Auch wurde noch eine Reihe anderer Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten, dafs beim kritischen Punkte trotz constant gehaltener Temperatur langsame Zustandsänderungen eintreten. Dampf und Flüssigkeit sollen der Theorie entgegen bei dieser Temperatur nicht identisch sein, und vorübergehende Erwärmung auf höhere Temperatur soll dauernde Aenderung in den Erscheinungen hervorbringen. Aber die Resultate von Galitzin scheinen nicht einwurfsfrei zu sein. Es mufs dem Forscher hier ein Vorwurf gemacht werden, dem sich leider nur zu oft Physiker aussetzen gelegentlich von Arbeiten, welche die Messung von Eigenschaften chemischer Individuen bezwecken. Während die Zuverlässigkeit der anzuwendenden Mefsmethoden auf das Sorgfältigste geprüft wird, wird auf die Zuverlässigkeit des Versuchsobjectes in Bezug auf seine chemische Reinheit meist wenig oder doch nicht genügend geachtet. Wie jedem Chemiker längst bekannt, ist nun gerade der Aether eine Substanz, die nicht so ganz leicht rein herzustellen, besonders aber nicht leicht rein aufzubewahren ist. Selbst geringfügige Verunreinigungen im Aether können aber bei den hier in Betracht

[1]) Wied. Ann. 50, 521—545.

kommenden hohen Temperaturen zu Aenderungen in der Zusammensetzung der Versuchsflüssigkeit Veranlassung geben; ja, es ist sogar ganz gut denkbar, dafs in wirklich ganz reinem Aether unter dem Einflufs der hohen Temperatur wenn auch geringfügige chemische Aenderungen eintreten. Hierdurch würden aber die von Galitzin thatsächlich beobachteten dauernden Aenderungen nach vorübergehendem Erhitzen auf höhere Temperaturen zur Genüge erklärt sein, so dafs die von dem Forscher für erforderlich gehaltene Erweiterung der bisherigen Theorie des kritischen Zustandes noch nicht genügend begründet erscheint.

Auch A. Battelli[1]) machte Beobachtungen, die mit der bisherigen einfachen Auffassung des kritischen Zustandes nicht recht in Uebereinstimmung zu bringen sind. So war die Temperatur, bei welcher der Meniscus des Aethers wieder erschien, deutlich abhängig von der relativen Menge des Aethers im Versuchsrohre, und zwar betrugen die Temperaturunterschiede mehrere Decigrade. Ein anderer Versuch ergab, dafs auch nach dem Verschwinden des Meniscus der soeben noch flüssig gewesene Antheil der Aetherfüllung noch dichter war, als der Dampf. Battelli kommt deshalb zu dem Schlusse, dafs bei der kritischen Temperatur die Flüssigkeit ihr Eigenvolum verliert, indem zwischen ihren Molekeln die Cohäsion so klein wird, dafs sie nicht mehr zusammenbleiben, sondern sich durch den ganzen ihnen gebotenen Raum gleichmäfsig vertheilen, gerade so wie die Molekel eines Gases; im Gegensatz zu letzteren sollen sie aber noch aus mehreren Gasmolekeln zusammengesetzt sein. Es sind dies ungefähr dieselben Vorstellungen, wie sie auch Galitzin entwickelte. Weitere Unregelmäfsigkeiten in den Erscheinungen, die Kohlendioxyd bei der kritischen Temperatur zu erkennen gab, hat R. Wesendonck[2]) beschrieben, jedoch arbeitete auch dieser Physiker mit den bekannten, im Handel zu habenden Kohlendioxydröhren, so dafs die Reinheit der Füllung zum wenigsten durch nichts garantirt ist. Gegen die Beweiskraft der von den genannten und auch einigen anderen Forschern gemachten Beobachtungen wurden denn auch von den verschiedensten Seiten Bedenken laut. W. Ostwald[3]) tadelte, dafs die Reinheit der verwendeten Substanzen nicht genügend beachtet zu werden pflege; auch J. P. Kuenen[4]), sowie W. Ramsay und J. Young[5]) wiesen hierauf hin. W. Ramsay[6]) sah sich auch noch zu einer erneuten experimentellen Prüfung des Sachverhaltes veranlafst. Er füllte ein ringförmiges Rohr mit Aether, der auf das Sorgfältigste frisch gereinigt war, unter der

---

[1]) Estratto d. Nuovo Cimento, 3. Serie, 33. — [2]) Naturw. Rundsch. 9, 209—212, und Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 262—266. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 377. — [4]) Commun. from the Laborat. of Physics, Leiden 8 u. 11. — [5]) Phil. Mag. 37, 215—218. — [6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 456—490.

Vorsicht, dafs keine Spur von Luft mit in das Rohr gelangen konnte. Dieses Rohr wurde dann in einer Vorrichtung erhitzt, die gestattete, die gewünschte Temperatur bis auf $^1/_{72}$ Grad sicher festzuhalten. Wurde die Temperatur auf 193,5 eingestellt, so war die bei 193° schon ganz flache Oberfläche des Aethers zwar noch sichtbar, aber sie begann sich auszubreiten und nebelig zu werden. Wurde jetzt die eine Seite des Ringes minimal abgekühlt durch einseitiges Anblasen des Heizmantels, so trat ein plötzliches Sinken der Oberfläche an der abgekühlten Seite um 3 bis 4 cm ein. Steigert man die Temperatur noch um $^1/_{10}$ Grad und bläst den Heizmantel einseitig an, so findet ein lebhaftes Circuliren der Substanz in dem Ringe statt. Diese Versuche beweisen, von wie grofsem Einflufs schon minimale Unregelmäfsigkeiten in der Temperaturvertheilung bei derartigen Versuchen sein können. Ganz nahe unterhalb der kritischen Temperatur gelingt es übrigens, die Flüssigkeit schwebend in dem Dampf zu erhalten, ein schöner Beweis dafür, wie aufserordentlich nahe gleich hier die Dichten der Substanzen in den beiden verschiedenen Aggregatzuständen schon geworden sind.

Ramsay konnte überhaupt keine einzige Erscheinung beobachten, die nicht mit der Annahme im Einklange gestanden hätte, dafs Flüssigkeit und Dampf beim kritischen Punkte in einen einheitlichen Stoff übergehen; er glaubt seiner Sache jetzt so sicher zu sein, dafs er keinen Anstand nimmt, jede gegentheilige Annahme als „Unsinn“ zu bezeichnen.

Der Dampfdruck des Eises zwischen 0° und —50° und der des Wassers zwischen + 20° und —13° wurde von J. Juhlin[1]) einer sehr sorgfältigen Messung unterzogen. In einer Versuchsreihe wurden die Differenzen des Druckes der in beiden Formen auf dieselbe Temperatur gebrachten Substanz direct ermittelt, weitere Reihen lieferten die absoluten Werthe. Die aus letzteren berechneten Differenzen für die Temperaturen zwischen 0° und —20,5° bewegen sich zwischen 0 und 0,197 mm und weisen bemerkenswerther Weise bei — 15,5° ein Minimum von 0,214 mm auf. Die beobachteten Werthe stimmen gut überein mit den aus den folgenden Formeln berechneten:

Tension des Wasserdampfes $P = A \,.\, 10^{\frac{Bt + Ct^2 + Dt^3}{1 + \alpha t}}$

$$A = + 4{,}6184$$
$$B = + 3{,}126315 \,.\, 10^{-2}$$
$$C = + 7{,}72765 \,.\, 10^{-6}$$
$$D = - 1{,}05307 \,.\, 10^{-8}$$

wahrscheinlicher Fehler ± 0,00816.

---

[1]) Auszug in der Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 187—189.

Tension des Eisdampfes $p = a \,.\, 10^{\frac{bt + ct^2 + dt^3}{1 + at}}$

$$a = +4{,}60243$$
$$b = +3{,}412959 \,.\, 10^{-2}$$
$$c = -1{,}04511 \,.\, 10^{-4}$$
$$d = -2{,}89603 \,.\, 10^{-6}$$

wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 0,00272.

Differenz der Dampfdrucke $P - p = bt + ct^2 + dt^3$

$$b = -0{,}045875$$
$$c = -0{,}00384375$$
$$d = -0{,}000125$$

G. Cohn[1]) machte auf eine Anzahl von Regelmäfsigkeiten bei Schmelz- und Siedepunkten organischer Verbindungen aufmerksam. Eine Reihe homologer *o*-Diketone zeigte dieselben Gesetzmäfsigkeiten, wie andere vergleichbare Reihen. Sehr regelmäfsige Beziehungen bestehen augenscheinlich zwischen den Siedepunkten von Ketonen und den Säuren, aus welchen man sich durch Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser die Ketone hervorgegangen denken kann: addirt man die Siedepunkte der beiden Säuren und subtrahirt hiervon die Zahl 178, so erhält man mit meist sehr grofser Annäherung den Siedepunkt des Ketons. Die noch weiter aufgeführten Gesetzmäfsigkeiten treffen im Allgemeinen weniger gut zu. Bei seinen Studien über die Siedepunkte homologer Verbindungen kam J. Walker[2]) für einfache und gemischte Aether zu der Formel

$$T = aM^b,$$

worin M das Molekulargewicht bedeutet. a und b sind Factoren, die in jeder homologen Reihe einen sehr nahe constanten Werth besitzen, in verschiedenen Reihen aber wechseln. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist recht gut, indem die Abweichungen immer weniger als 1° betragen; nur die Methylverbindungen fügen sich mehrfach nicht. C. Mangold[3]) fand gelegentlich einer Untersuchung über die Dampfdrucke der Benzolkohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{2n-6} das Dühring'sche Gesetz[4]) in guter Uebereinstim-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **50**, 38—57. — [2]) Journ. chem. soc. 1894, 193—202 und 725—734. — [3]) Wien. Akad. Ber. **102**, Octbr. 1893. — [4]) Dieses Gesetz wurde 1877 von dem damals fünfzehnjährigen U. Dühring aufgestellt und von seinem Vater E. Dühring in dessen Schrift „Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie" (Leipzig 1878), S. 73 in folgender Form veröffentlicht: „Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleichbleibende Vielfache von einander." — Siehe auch Wied. Ann. **11**, 163 (1880).

mung mit den Beobachtungen. Dieses Gesetz war auch noch Gegenstand mehrfacher Erörterungen, namentlich zwischen G. W. A. Kahlbaum und C. G. v. Wirkner[1]) einerseits und U. Dühring[2]) andererseits, welcher Letztere sein Gesetz tapfer gegen alle Angriffe zu vertheidigen sucht.

Sehr werthvolle Abhandlungen über die Elasticität und Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Drucken wurden von E. H. Amagat veröffentlicht[3]). Wasser, Aethyläther, Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Allylalkohol, Aceton, Chlor-, Brom- und Jodäthyl, Schwefelkohlenstoff und Phosphortrichlorid wurden bei Temperaturen zwischen 0 und 50° Drucken bis zu 3000 Atmosphären ausgesetzt. Auf die Resultate der Untersuchung kann im Einzelnen hier nicht eingegangen werden, nur eines der interessantesten, auf Wasser bezüglichen, soll erwähnt werden. Wenn man Wasser von 0° unter Atmosphärendruck erwärmt, so beobachtet man bekanntlich ein Volumenminimum bei etwa 4°. Bringt man Wasser unter steigende Drucke, so rückt dieses Volumenminimum immer näher an den Nullpunkt heran und erreicht ihn bei einem Drucke von etwa 200 Atmosphären. Die Curve, welche die Ausdehnung darstellt, ist zwischen 0 und 10° unter Atmosphärendruck sehr stark gekrümmt, mit steigendem Drucke flacht sie sich immer mehr ab und bei 1000 Atmosphären etwa ist sie fast zur geraden Linie geworden.

Von den optischen Eigenschaften chemischer Verbindungen wurde das Brechungsvermögen im verflossenen Jahre mit besonderer Vorliebe bearbeitet. Zunächst sei eine sehr beherzigenswerthe Bitte Landolt's[4]) an die Fachgenossen erwähnt. In neuerer Zeit ist die Unsitte eingerissen, dafs bei Angabe von Beobachtungen über das Drehungsvermögen activer Substanzen Bezeichnungen, die bisher eine internationale, feststehende Bedeutung hatten, in anderem Sinne, als dem üblichen, gebraucht werden. Es haben sich in Folge dessen thatsächlich schon böse Mifsverständnisse ergeben und es ist dringend erforderlich, dafs die Definitionen der Biot'schen Bezeichnungsweisen streng beachtet werden. Landolt arbeitete weiter eine Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hülfe von Strahlenfiltern[5]) aus. Das Licht einer Auer'schen Gasglühlampe wurde durch zweckmäfsig combinirte Lösungen gefärbter Substanzen „filtrirt“, so dafs schliefslich nur Licht einer ganz bestimmten Wellenlänge austrat. Die Strahlenfilter für roth, gelb, grün, hellblau und dunkelblau sind genau beschrieben.

---

[1]) Ber. 1894, 1894—1902. — [2]) Ibid. 3028—3035. — [3]) Arch. chim. phys. [6] 29, 505—574. — [4]) Ber. 1894, 1362—1364. — [5]) Ibid. 1894, 2872—2887.

Der Einflufs der Stellungsisomerie auf das Drehvermögen wurde von H. Goldschmidt und St. Freund an Derivaten des Amylalkohols und des Benzoyl-r-carvoxims studirt[1]). Die Resultate der Untersuchung können etwa folgendermafsen zusammengefafst werden: Die o-, m- und p-Toluylcarbaminsäureester zeigen durchgehends verschiedenes Drehungsvermögen, und zwar sind stets die o-Verbindungen am schwächsten, die p-Verbindungen am stärksten activ; die m-Verbindungen kommen den p-Verbindungen stets näher, als den o-ständigen. Eintritt von Methyl in den Benzolkern der Phenylcarbaminsäureester bewirkt in der o- und m-Stellung stets Verminderung des Drehvermögens; in der p-Stellung ist der Einflufs nur sehr gering, bald positiv, bald negativ. An den Derivaten des Benzoyl-r-carvoxims konnten so durchgreifende Gesetzmäfsigkeiten nicht beobachtet werden.

P. Freundler hat sich wieder ganz besonders eifrig mit dem Drehvermögen activer Substanzen beschäftigt, und hat seine diesbezüglichen Resultate in einer ganzen Reihe von Abhandlungen niedergelegt. Der Einflufs organischer Lösungsmittel auf das Drehvermögen[2]) wurde an Diacetylweinsäureestern studirt. Die Activität änderte sich mit dem Lösungsmittel theilweise sehr beträchtlich, ja in einigen Fällen trat sogar Umkehrung des Vorzeichens ein. Um womöglich eine „Erklärung“ dieser Thatsachen zu finden, stellte der Forscher auch kryoskopische Messungen an, die zu den wunderbarsten Ergebnissen führten. So erhielt er für den Diacetylweinsäurepropylester in Benzol als Lösungsmittel viel zu kleine Molekulargewichte und er versucht diese Thatsache (?) durch eine Dissociation zu erklären, die chemisch ganz undenkbar erscheint. Die Freundler'schen Zahlen sind überhaupt nicht alle als endgültig feststehend anzusehen, denn dieser Forscher hat mehrfach da, wo er flüssige Reactionsproducte erhielt, diese direct ohne jede Reinigung seinen Messungen zu Grunde gelegt. Die hier in Betracht kommenden Reactionen waren aber gerade solche, welche erfahrungsmäfsig sehr wenig glatt zu verlaufen pflegen; derartige Resultate, welche an unreinen Substanzen erhalten sind, sind nicht nur an sich von fragwürdigem Werthe, sondern oft geradezu verderblich, weil sie vielfach kritiklos weiter benutzt zu werden pflegen. Die von Guye für das Asymmetrieproduct aufgestellte Formel

$$P = \frac{(a-b).(a-c).(a-d).(b-c).(b-d).(c-d)}{(a+b+c+d)^6},$$

worin a, b, c und d die Massen der vier Atome resp.[3]) Atom-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 394—408. — [2]) Compt. rend. 117, 556—558. — [3]) Vergl. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. Braunschweig 1894, S. 115; ferner Jahrb. 1, 129, 1891.

complexe bedeuten, die an die vier Valenzen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebunden sind, hat P. Freundler[1]) an einer grofsen Zahl acylirter Weinsäureester geprüft. Die flüssigen unter diesen Substanzen wurden direct, die festen im überschmolzenen Zustande resp. in alkoholischer Lösung untersucht. Die Resultate der Messungen von $[\alpha]_D$ sind die folgenden:

	Methyl		Aethyl		Propyl		Butyl	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Diacetyl	—	—15,5	+5,0	+0,3	+13,4	+7,0	+6,0	+8,8
Dipropionyl . . .	—10,7	—12,1	+0,5	+1,2	+ 5,6	+6,3	+6,9	+8,0
Dibutyryl	—15,1	—12,6	—0,8	+0,3	+ 5,2	+6,2	+6,0	+7,2
Divaleryl	—16,1	—12,9	—2,1	—0,7	+ 3,3	+3,6	+4,8	+6,0
Dicaproyl	—15,9	—12,4	—3,1	—1,1	+ 2,2	+3,6	—	—

Die unter I aufgeführten Zahlen beziehen sich auf die flüssige, die unter II auf die gelöste Substanz. Im Allgemeinen bestätigen diese Zahlen die Gesetze des Asymmetrieproductes. Das ist aber nicht der Fall bei den Resultaten einer späteren Arbeit desselben Autors[2]), die hier kurz wiedergegeben werden mögen:

Werthe von $[\alpha]_D$ flüssiger, diacylirter Weinsäureester:

	Isobutyl	Butyl		Diisobutyryl	Dibutyryl
Diacetyl	+ 17,0	+ 8,0	Methyl	—	— 15,1
Dipropionyl . . .	+ 11,4	+ 6,9	Aethyl	— 1,5	— 0,8
Dibutyryl	+ 8,5	+ 6,0	Propyl	+ 2,2	+ 5,2
Divaleryl	+ 7,4	+ 4,8	Isobutyl	+ 8,4	+ 8,5
Dicaproyl	+ 6,0	—			

Die vorstehenden Zahlen zeigen auf das Deutlichste, dafs das Drehvermögen keineswegs nur von der Masse der substituirenden Gruppen abhängig ist, wie die Guye'sche Formel des Asymmetrieproductes voraussetzt; denn sonst müfsten die normalen und die Isoverbindungen gleiches Drehvermögen zeigen, es ist das aber ganz und gar nicht der Fall, es macht sich vielmehr ein sehr weitgehender Einflufs der Isomerie in den Seitenketten bemerkbar. Die Bemühungen Freundler's, die Momente der Seitenketten zahlenmäfsig zu betimmen, waren vergebens; es ist das auch gar nicht zu verwundern, denn trotz der grofsen Fortschritte in der Entwickelung

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 305—317. — [2]) Ibid. [3] 11, 366—374.

der Stereochemie wissen wir doch über die gegenseitige Lage der Atome in so complicirten Molekülen, wie es die diacylirten Weinsäureester sind, so gut wie nichts; wir können kaum etwas darüber vermuthen.

In einer weiteren Arbeit theilt Freundler die Resultate mit, die er an aromatisch acylirten Weinsäuren erhalten hat[1]).

In etwa fünfprocentiger Acetonlösung war $[\alpha]_D$ für

	Dibenzoyl	Diphenyl-acetyl	Diphenyl-propionyl	Dicinnamyl
Weinsäureanhydrid	+ 142,9	+ 60,8	+ 38,3	+ 203,2

Von Weinsäureestern ergab in einprocentiger, alkoholischer Lösung:

	Dibenzoyl	Di-p-toluyl	Diphenyl-acetyl
Methyl	— 96,8	— 108,9	+ 19,7
Aethyl	— 68,4	— 89,1	+ 20,2
Propyl	—	—	+ 25,2
Isobutyl	— 42,9	—	—

Der gewaltige Einfluſs des Lösungsmittels kann aus der folgenden Zusammenstellung ersehen werden, welche die Werthe von $[\alpha]_D$ für Aethyldiphenylacetyltartrat in fünfprocentiger Lösung giebt:

Schwefelkohlenstoff . .	+ 50,1	Alkohol	+ 18,4
Essigsäure	+ 22,1	Chloroform	+ 17,1
Aethylenbromid . . .	+ 19,3	Aceton	+ 14,6
Bromoform	+ 18,4	Benzol	+ 14,0

Für die reine Verbindung ist der Werth + 15,3, so daſs also Aceton als Lösungsmittel den geringsten Einfluſs auszuüben scheint. Freundler kommt schlieſslich zu dem Resultat[2]), daſs das Rotationsvermögen einer Substanz dann vom Lösungsmittel unbeeinfluſst bleibt, wenn die fragliche Substanz in dem betreffenden Lösungsmittel keine kryoskopischen Unregelmäſsigkeiten erkennen läſst. Erweist sich das Rotationsvermögen unverändert durch das Lösungsmittel, so sollen auch die Werthe für $[\alpha]_D$ und die kryoskopischen Zahlen von der Concentration unabhängig sein. Erhält man aber in einem Lösungsmittel ein anormales Drehvermögen, so ändert sich auch $[\alpha]_D$ mit der Concentration. Es mag hierzu

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 470—477. — [2]) Ibid. [3] 11, 477—480.

erwähnt werden, dafs die kryoskopischen Resultate Freundler's mit Vorsicht aufzunehmen sind; denn er hat diesbezügliche Angaben gemacht, die nach allen sonstigen Erfahrungen unmöglich richtig sein können (cf. weiter oben).

Das Drehungsvermögen der activen Glycerinsäureester ist nach P. Frankland und J. MacGregor[1]) folgendes:

	$[\alpha]_D$	$P.10^6$
Methyl	—4,80	288,8
Aethyl	9,18	344,8
Propyl	12,94	358,2
Isopropyl	11,82	358,2
n-Butyl	13,19	346,8
Isobutyl	14,23	346,8
sec. Butyl	10,58	346,8
Heptyl	11,30	268,7
Octyl	10,22	241,8

P ist das von Guye definirte Asymmetrieproduct (siehe oben). Dieses weist ein Maximum auf, und zwar bei dem Propyl- und Isopropyläther. Der Werth von $[\alpha]_D$ müfste nun nach der Theorie von Guye bei denselben Aethern ebenfalls ein Maximum erreichen. Ein Maximum ist zwar nun in der That vorhanden, es fällt jedoch nicht mit dem theoretischen zusammen, sondern wird erst im Isobutyläther erreicht.

Auch für die Diacetylglycerinsäureäther[2]) wurden die analogen Werthe bestimmt:

	$[\alpha]_D$	$P.10^6$
Methyl	—12,04	0,0
Aethyl	16,31	0,0
Propyl	19,47	17,4
Isopropyl	17,97	17,4
Isobutyl	20,48	41,9

Da das Asymmetrieproduct für die beiden ersten Aether gleich Null ist, so müfsten diese beiden Substanzen nach der Theorie Guye's inactiv sein. Thatsächlich aber besitzen sie ein recht bedeutendes Drehungsvermögen. Auch der Einflufs der Temperatur auf das Drehvermögen[3]) der genannten Ester wurde von denselben Forschern näher studirt. Dieser Einflufs erwies sich als ein recht bedeutender; er war am gröfsten bei den Methylestern, kleiner bei den Aethylestern und noch kleiner bei den Estern mit noch gröfseren Alkylen. Die Veränderung des Drehvermögens mit der Temperatur[4]) wurde auch von Le Bel eingehend untersucht. Derselbe will die Erscheinung dadurch erklären, dafs sich die Rotation der einfach

[1]) Chem. News 68, 273—274. — [2]) Ibid. 68, 274. — [3]) Chem. News 70, 46—47. — [4]) Compt. rend. 118, 916—918; 119, 226—228.

gebundenen Kohlenstoffatome um ihre Bindungsaxe mit der Temperatur ändert. Bei sehr niederer Temperatur wird die Drehung gleich Null, alle Kohlenstoffatome befinden sich in der meist begünstigten Lage (nach Wislicenus), steigt die Temperatur, so verlassen immer mehr Atome diese Stellung, von einer gewissen Temperatur an rotiren alle frei. Mit diesem letzt genannten Schlusse im Einklange ist die Thatsache, die bei einigen Substanzen nachgewiesen werden konnte, dafs von einer gewissen Temperatur an sich das Drehvermögen nicht mehr ändert.

P. Walden [1]) führte eine eingehende Untersuchung über die optische Drehung einiger Derivate des activen Amylalkohols aus, die wesentlich Neues nicht zu Tage förderte. Dasselbe gilt von einer Arbeit von A. Piutti [2]), der neue Messungen an Asparaginsäurederivaten ausführte.

J. D. van der Waals [3]) entwickelte eine thermodynamische Theorie der Capillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. Es ist nicht wohl möglich, aus der sehr umfangreichen Arbeit rein mathematischen Inhalts einen Auszug zu geben.

Lösungen.

Ueber die mit der Vermischung concentrirter Lösungen verbundene Aenderung der freien Energie stellte W. Nernst [4]) eine Untersuchung an. Wenn zwei verschiedene concentrirte, d. h. nicht sehr verdünnte Lösungen einer Substanz mit einander vermischt werden, so ist oft hierbei die Aenderung der gesammten Energie gleich dem Betrage der freien Energie. Der Temperaturcoëfficient der elektromotorischen Kraft zweier gegen einander geschalteter Zink-Calomelelemente mit concentrirter Chlorzinklösung ist z. B. nach Helmholtz von der Temperatur fast unabhängig. Es mufs deshalb die maximale Arbeit, die beim Vermischen zweier verschiedener, concentrirter Chlorzinklösungen gewonnen werden kann, dem Aequivalent der entwickelten Wärme gleich sein, es fällt also die Aenderung der als elektrische Energie auftretenden freien Energie mit der Aenderung der Gesammtenergie zusammen. Das Verhalten solcher Lösungen ist überraschend einfach und steht hierin dem der idealen verdünnten Lösungen kaum nach; Nernst bezeichnet jene daher als „ideale concentrirte Lösungen“.

Mit dem Gefrierpunkte von Lösungen beschäftigten sich auch im vergangenen Jahre wieder eine ganze Reihe von Forschern.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 638—655. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 85—97. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 657—725. — [4]) Wied. Ann. 53, 57—68.

A. Ponsot[1]) beschrieb eine neue Methode zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen. Es soll in die zu untersuchende Lösung fein vertheiltes Eis eingetragen werden und nachdem Lösung und Eis bei einer abzulesenden Temperatur ins Gleichgewicht gekommen sind, soll die Lösung auf ihren Gehalt hin analysirt werden. Die Methode erscheint deshalb schon in sehr zweifelhaftem Lichte, weil es bei der Mehrzahl verdünnter Lösungen organischer Substanzen unmöglich ist, den Gehalt der Lösung nachträglich genau zu ermitteln. Der Verfasser hat denn auch keine Versuchsergebnisse beigegeben. — Wie im vorigen Jahrgange dieses Jahrbuches (S. 9 bis 11) berichtet worden ist, sind bei der Bestimmung von Gefrierpunkten sehr verdünnter wässeriger Lösungen von verschiedenen Forschern Beobachtungen gemacht worden, die mit der Theorie durchaus nicht in Einklang zu bringen sind. M. Wildermann[2]) suchte deshalb die Bedingungen ausfindig zu machen, bei deren Innehaltung der Gefrierpunkt von Wasser und sehr verdünnten wässerigen Lösungen möglichst sicher und richtig bestimmt werden kann. Er hat zunächst gefunden, dafs es im Allgemeinen leichter ist, bei der Bestimmung des Gefrierpunktes weniger verdünnter Lösungen constante Zahlen zu erhalten, als bei sehr verdünnten Lösungen oder gar bei reinem Wasser.

Auf diese Thatsache, sowie auf noch manches andere hier zu Beachtende hatte übrigens F. W. Küster[3]) schon ausführlich hingewiesen, was aber Wildermann übersehen zu haben scheint. Es scheidet sich augenscheinlich in der etwas concentrirteren Lösung das Eis deshalb in der erwünschten feinen Vertheilung ab, weil sich in der unterkühlten Flüssigkeiten jeder Eiskeim mit einem Hof concentrirterer Lösung umgiebt, welcher das rasche Wachsen der Eisflitterchen verhindert. Es scheint auch, dafs die Natur der gelösten Substanz und des Lösungsmittels auf die Art der Eisabscheidung von Einflufs ist, was vielleicht daher kommt, dafs die Geschwindigkeit, mit welcher sich der concentrirtere Hof vertheilt, sich mit den Substanzen ändert. Nach Wildermann ist das Hauptaugenmerk darauf zu richten, dafs sich bei der Eisabscheidung um die Thermometerkugel keine Eiskapsel bildet, was bei reinem Wasser und sehr verdünnten Lösungen leicht eintritt, nicht aber bei weniger verdünnten. Hat sich eine Kapsel gebildet, so erhält man den Gefrierpunkt um 0,0015 bis 0,0017° zu niedrig, die Depression also um ebenso viel zu klein.

P. B. Lewis[4]) hat nun eine Methode ausgearbeitet, welche unter möglichster Vermeidung aller bisher bekannt gewordenen

[1]) Compt. rend. 118, 977—980. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 358—364. — [3]) Ibid. 13, 448—451. — [4]) Ibid. 15, 365—385.

Fehlerquellen gestattet, den Gefrierpunkt auch äufserst verdünnter Lösungen und des reinen Wassers so genau zu bestimmen, dafs die einzelnen Ablesungen nur um 0,1 bis 0,2, selten um 0,3 Milligrade von einander abweichen. Zur Bestimmung des Gefrierpunktes werden jedesmal 1250 ccm der Lösung verwendet, das Gefriergefäfs ist in ein weiteres Zinkgefäfs eingesetzt und dieses steht in der Kältemischung. Die richtige Temperatur dieser Kältemischung ist von grofsem Einflufs auf die Brauchbarkeit der Resultate, sie ist für jeden Apparat besonders zu ermitteln. Für Lewis' Apparat war die günstigste Temperatur der Kältemischung —1,8 bis —2°, bei einer Zimmertemperatur von 12 bis 16°. Als senkrecht wirkende Rührer dienten zwei dicht übereinander stehende, mit vielen Löchern versehene Porcellanplatten an einem Porcellanstiel. Die Temperatur wurde stets auf —1,2° gebracht, so dafs die ausgeschiedene Eismenge berechenbar war. M. Wildermann und P. R. Lewis stellten nun mit Hülfe dieser Methode zahlreiche Messungen an zum Theil äufserst verdünnten Lösungen von Rohrzucker, Harnstoff, Alkohol, Schwefelsäure, Tri- und Dichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure an. Die Verdünnungen wurden so weit getrieben, dafs bei einzelnen Lösungen noch nicht 1 Millimol[1]) im Liter gelöst war und dafs die Gefrierpunktserniedrigungen nur einen oder einige Centigrade betrugen. Alle diese Substanzen zeigten bis zu diesen enormen Verdünnungen durchaus normale molekulare Gefrierpunktserniedrigungen, bei den Elektrolyten natürlich unter Berücksichtigung der Ionisation, die aus der Leitfähigkeit abgeleitet wurde. Es dürfte hiernach nun endgültig feststehen, dafs Nichtelektrolyte auch bei äufsersten Verdünnungen keine Spur der ganz unverständlichen Dissociationen zeigen, die von verschiedenen Seiten behauptet worden waren. Wie es möglich war, dafs Jones, Arrhenius und Raoult an verdünnten Rohrzuckerlösungen beträchtlich zu grofse Molekulardepressionen erhielten, das könnte nun wohl auf Grund der Wildermann'schen Beobachtungen erklärlich erscheinen, die zu kleinen Depressionen von Loomis bleiben aber unverständlich; und doch verdienen die Resultate des Letzteren mindestens eben solches Vertrauen, wie die der Vorhergenannten. Die Lösung dieser Widersprüche in einer so hervorragend wichtigen Frage ist nun durch die Arbeit von W. Nernst und R. Abegg über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen[2]) erbracht worden. Nernst entwickelte folgendermafsen die Theorie der Einstellung des Gleichgewichtes beim Gefrieren. Ist T_0 der wahre Gefrierpunkt einer Lösung, das heifst die Temperatur, bei welcher Eis

[1]) 1 Millimol = 1 Milligrammmolekulargewicht. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 681—693.

(im weiteren Sinne) und Lösung mit einander im Gleichgewicht sind, und t die wirkliche Temperatur zur Zeit z, so wird sich t nach T_0 hin ändern, indem entweder Eis entsteht oder vergeht. Von dem Einflusse der Aufsentemperatur sei hier abgesehen. Die Geschwindigkeit, mit welcher t sich T_0 nähert, ist proportional einer Constanten K und der Differenz $T_0 - t$, also

$$\frac{dt}{dz} = K(T_0 - t).$$

In Wirklichkeit ist nun aber die Temperatur der Umgebung auch von Einflufs. Ist t_0 die „Convergenztemperatur", d. h. die Temperatur, welche die Lösung annehmen würde, wenn kein Entstehen oder Vergehen von Eis stattfände, so ist weiter

$$\frac{dt}{dz} = k(t_0 - t),$$

wo k wieder eine Constante ist. Die Superposition beider Vorgänge ergiebt

$$\frac{dt}{dz} = K(T_0 - t) + k(t_0 - t),$$

die wirkliche Endtemperatur t^1, die als „scheinbare Gefriertemperatur" bezeichnet werden kann, ist mit der „wahren Gefriertemperatur" und der „Convergenztemperatur" durch die folgende Gleichung verbunden:

$$t^1 = T_0 - \frac{k}{K}(t^1 - t_0).$$

Die feste Einstellung des Thermometers erfolgt also nicht auf die wahre Gefriertemperatur; dies würde nur eintreten, wenn entweder wäre

$$t_0 = T_0$$

oder

$$K = \infty.$$

Da von diesen Bedingungen bei allen bislang ausgeführten Bestimmungen wohl nie eine erfüllt worden ist, so sind diese Bestimmungen sämmtlich mehr oder weniger fehlerhaft.

Die so theoretisch abgeleiteten Resultate wurden nun praktisch bei einer Reihe von Versuchen verwerthet. Die beiden immer gleichzeitig zur Verwendung gelangenden Gefrierapparate waren so construirt, dafs sie vollständig, auch von oben her, mit der zu verwendenden Kältemischung umgeben werden konnten. Als Kältemischungen dienten zweckmäfsig gewählte Kryohydrate, so dafs die gewünschten Temperaturen beliebig lange genau festgehalten werden konnten. Eis und Kaliumalaun lieferte eine Temperatur von $-0{,}47^0$; Eis und Salpeter eine solche von $-2{,}7^0$.

Zur Bestimmung der Constanten des Apparates wurde dieser mit Wasser von Zimmertemperatur beschickt in die erstgenannte

Kältemischung eingestellt. Der Verlauf der Abkühlung bei constant gehendem Rührwerk ergab

die Convergenztemperatur $t_0 = +0{,}155^0$,

die Constante $k = 0{,}0180$ Min.$^{-1}$.

Die letztere Zahl bedeutet, dafs die Abkühlung pro Minute $0{,}0180^0$ beträgt, wenn die Temperatur des Apparates 1^0 über t_0 liegt.

Dafs die Convergenztemperatur nicht mit der Temperatur der Umgebung von $-0{,}47^0$ zusammenfällt, ist eine Folge des Rührens, indem hierdurch einmal Wärme erzeugt wird, aber auch warme Luft eingepumpt wird. Der Werth der Constanten K wurde zu etwa 7 bis 12 gefunden, so dafs die Gesammtcorrectur für den Gefrierpunkt etwa

$$0{,}155\,\frac{0{,}0180}{10} = 0{,}0003^0$$

betragen würde; berücksichtigt man aber die Trägheit des Thermometers, so ergiebt sich, dafs diese Correctur noch auf etwa die Hälfte verkleinert werden mufs, also gegen die Ablesefehler vollkommen verschwindet.

Liegt die Convergenztemperatur bei etwa 10^0, so wäre die Correctur ungefähr

$$10\,\frac{0{,}040}{20} = 0{,}009;$$

Versuche ergaben in der That eine Verschiebung des Gefrierpunktes nach oben um etwa 5 bis 15 Milligrade.

Als nun Lösungen von Chlornatrium und Alkohol untersucht wurden, ergaben sich die Einstellungsgeschwindigkeiten so grofs, dafs die Correctur vernachlässigt werden konnte, K war gröfser als 5. Für die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen wurden in Folge dessen direct normale Werthe erhalten, beim Kochsalz natürlich unter Anrechnung der Ionisation. Anders bei Rohrzuckerlösungen. Hier war die Einstellung eine so verzögerte, dafs daraus für K der Werth 0,55 folgte. Die Correctur betrug deshalb bei einem beobachteten Gefrierpunkte von $0{,}028^0$ z. B.

$$(0{,}155 + 0{,}028)\,\frac{0{,}0180}{0{,}55} = 0{,}0060^0,$$

ist also schon sehr beträchtlich.

Die für Rohrzuckerlösungen erhaltenen Resultate sind:

m	t	$t:m$	K	Corr.	t corr.	t corr.$:m$
0,0178	0,0277	1,55	0,55	+0,0060	0,0337	1,88
0,03534	0,0612	1,73	1,5	0,0022	0,0634	1,79
0,0688	0,1222	1,78	1,7	0,0025	0,1247	1,81
0,1305	0,2410	1,85	1,8	0,0040	0,2450	1,88

m sind die Moleküle Substanz pro 1000 g Wasser,

t die beobachtete,

t corr. die corrigirte Gefrierpunktserniedrigung,

K ist die zur Berechnung der Correctur (Corr.) verwendete, aus Versuchen abgeleitete Constante.

Wie man sieht, ist die direct aus den Versuchen berechnete molekulare Gefrierpunktserniedrigung $t:m$ keineswegs constant, wie es die Theorie verlangt, wohl aber die corrigirte t corr.:m.

Es wurden nun noch Versuche mit dem Salpeterkryohydrat als Kältemischung angestellt, bei welchen die Convergenztemperatur unterhalb der Gefriertemperatur lag; auch hier wurden die erhaltenen Resultate durch analog angebrachte Correcturen wesentlich verbessert.

Der theoretische Werth der molekularen Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Lösungen ist 1,86; gefunden wurde an einprocentigen Zuckerlösungen von

Arrhenius . . .	2,02	Jones	2,18
Raoult	2,07	Loomis	1,81
Nernst und Abegg	1,86.		

Gestützt auf die sehr exacten Messungen Juhlin's, bezüglich des Dampfdruckes von Wasser und Eis unter 0° (siehe dieses Jahrbuch S. 11), nahm Svante Arrhenius[1]) die Frage nach der Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck wieder auf. Auf Grund seiner Rechnungen gelangte der Verfasser zu dem Resultat, dafs diese Proportionalität in der That vorhanden sei. Dafs Dieterici seiner Zeit zu vielfach abweichenden Ergebnissen gelangte, ist zum Theil darauf zurückzuführen, dafs die von Dieterici benutzten Grundlagen theilweise unzuverlässig waren. Eingehende Studien über die Gefrierpunkte concentrirter Lösungen wurden von R. Abegg[2]) veröffentlicht. Der Zweck der Arbeit war, zu untersuchen, inwieweit durch die van der Waals'sche Theorie die Abweichungen erklärt werden können, die concentrirtere Lösungen von den Gesetzen zeigen, welche das Verhalten verdünnter Lösungen regeln. Um experimentelle Grundlagen zu schaffen, wurden zunächst die Gefrierpunkte vieler Lösungen von mehr oder weniger grofser Concentration bestimmt; die gelösten Substanzen waren vorwiegend Nichtleiter. Aus den Versuchsdaten wurden die osmotischen Arbeiten und die molekularen osmotischen Arbeiten (nach Arrhenius) berechnet und graphisch dargestellt. Berechnung und Darstellung erfolgten, indem einmal nach Arrhenius die Concentration als Molekulargehalt des Liters, weiter auch nach Raoult als Molekulargehalt in 1000 g Lösungsmittel definirt wurde. Die osmotische Energie der untersuchten Lösungen weicht nun von der nach der Theorie der verdünnten Lösungen

[1]) Wied. Ann. 51, 493—499. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 209—261.

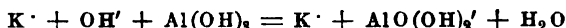
zu erwartenden stets ab, und zwar oft sehr beträchtlich. Legt man die Arrhenius'sche Concentrationsrechnung zu Grunde, so sind die Abweichungen bei den verschieden gelösten Substanzen deren Molekulargewicht annähernd proportional. Bei Anwendung der Raoult'schen Rechnungsweise werden diese Unterschiede viel kleiner, die Curven gestalten sich einfacher und verlaufen mehr parallel, so daſs sich nur durch die Constitution bedingte Einflüsse geltend zu machen scheinen und allgemeine Gesetzmäſsigkeiten nicht hervortreten. Die Abweichungen treten gerade bei solchen Substanzen besonders hervor, welche nach den Untersuchungen von Ramsay und Shields im flüssigen, unvermischten Zustande complexe Moleküle aufweisen, so daſs es gerechtfertigt erscheint, das Zustandekommen der Abweichungen auf die Bildung von Molekülaggregaten in den concentrirteren Lösungen zurückzuführen. Es ergab sich weiter die Möglichkeit, für die Fälle quantitativer Kenntniſs der Molekularaggregation der gelösten Stoffe mit Hülfe der van der Waals'schen Theorie die Abweichungen der Lösungen von dem Gasgesetz darzustellen. Löst man zwei Substanzen gleichzeitig in einem Lösungsmittel auf, so läſst sich zeigen, daſs die osmotische Arbeit des Gemisches um einen bestimmten Betrag gröſser ist, als die Summe der osmotischen Arbeiten, welche jeder der Substanzen zukommen würde, wenn sie für sich allein gelöst wäre. Dem entsprechend findet man auch die Gefrierpunktsdepression einer gemischten Lösung stets gröſser, als die Summe der Depressionen, welche jede Substanz für sich allein bewirken würde; diese zu groſse Depression lieſs sich sehr gut berechnen. Hierdurch finden zum Theil die Beobachtungen ihre Erklärung, welche S. Tanatar, J. Choina und D. Kozireff[1]) über die Depression einiger Körper in Alkohol-Wassergemischen gemacht haben:

Substanz	Mol.	Depression in 1000 g Wasser und Aethylalkohol			
		— g	100 g	200 g	250 g
$C_2H_4O_2$ . . .	1	1,90	1,90	1,95	1,95
CH_4O	1	1,73	1,79	2,0	—
Na Cl	1	3,51	4,45	5,4	5,9
Na Cl	½	1,75	2,3	2,0	—
K Cl	1	3,36	4,25	5,25	5,3
K Cl	½	1,68	2,2	2,75	—
H Cl	1	3,91	4,25	4,35	—
KNO_3	½	1,5	1,85	—	—
Rohrzucker. .	1	1,85	2,90	3,65	3,85
Rohrzucker. .	½	0,93	1,45	1,90	1,95

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 124, 125.

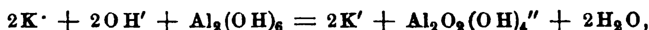
Die vorstehend eingeschriebenen Zahlen sind die Differenzen zwischen den Depressionen, die bei gleichzeitiger Lösung von Substanz und Alkohol beobachtet wurden, und denen, welche sich ergaben, als der Alkohol für sich allein gelöst war. Die gemeinsame Wirkung ist also auch hier fast durchweg sehr beträchtlich gröfser, als die Summe der Einzelwirkungen.

A. A. Noyes und W. R. Whitney[1]) machten einen sehr interessanten Gebrauch von der Gefriermethode zur Ergründung der Constitution der Aluminate und Borate. Kalilauge sowohl wie Natronlauge behalten ihren Gefrierpunkt unverändert bei, wenn man in ihnen steigende Mengen Aluminiumhydroxyd auflöst. Das ist aber nur verständlich, wenn die Reaction nach der Gleichung



$$K^{\cdot} + OH' + Al(OH)_3 = K^{\cdot} + AlO(OH)_2' + H_2O$$

verläuft, wonach die Zahl der gelösten Molekülcomplexe unverändert bleibt. Verliefe die Reaction z. B. nach der Gleichung



$$2K^{\cdot} + 2OH' + Al_2(OH)_6 = 2K' + Al_2O_2(OH)_4'' + 2H_2O,$$

so müfste der Gefrierpunkt heraufgehen u. s. w. Dem Kaliumaluminat kommt also die Formel $KAlO(OH)_2$ resp. $KAlO_2$ und nicht $K_2Al_2O_2(OH)_4$ resp. $K_2Al_2O_4$ zu. Das Aluminium ist also auch hier drei- und nicht vierwerthig, die Formel des Aluminiumhydroxyds ist $Al(OH)_3$ und nicht $Al_2(OH)_6$. Analog bilden sich bei Zusatz von steigenden Mengen Borsäure zu starken Basen erst Salze vom Typus MBO_2 [resp. $MBO(OH)_2$], dann treten Salze $M_2B_4O_7$ auf, die ihrerseits mit noch mehr Borsäure zu noch complexeren Molekülen zusammentreten können. —

Nach E. Paternò und C. Montemartini[2]) soll das Maximum der Temperaturerniedrigung beim Erstarren von Gemischen einer Anzahl organischer Substanzen bei molekularen Mengenverhältnissen der letzteren liegen; vorausgesetzt, die Beobachtungen seien richtig, so kann man es hier nur mit Zufälligkeiten zu thun haben.

F. Garelli[3]) setzte seine Untersuchungen über das kryoskopische Verhalten von Substanzen mit ähnlicher Constitution wie das Lösungsmittel weiter fort. Die früher aufgefundenen Beziehungen (siehe dieses Jahrb. 3, 15, 1893) fanden an sehr umfangreichem, weiterem Material ihre Bestätigung, ohne dafs wesentlich Neues zu Tage gefördert wurde. Die beim Erstarren solcher Gemische auftretenden Erscheinungen finden ihre Erklärung einfach dadurch, dafs isomorphe Mischungen zur Abscheidung gelangen. Der vielfach aus der Thatsache der Ent-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 694—698. — [2]) Gazz. chim. ital. **24** (2), 208—222. — [3]) Ibid. **23** (2), 354—382 u. **24** (2), 229—263.

stehung isomorpher Mischungen auf die Form der Moleküle selbst gezogene Schlufs bleibt übrigens nach wie vor nicht bindend.

R. Pictet[1]) hat die Erstarrungspunkte wässeriger Lösungen von Schwefelsäure und von Alkohol bis zu sehr tiefen Temperaturen studirt. Leider scheinen die gegebenen Zahlen sehr fehlerhaft zu sein. Es soll z. B. erstarren

Schwefelsäure	von	0,54	Proc.	H_2SO_4	bei	+ 0,5°
"	"	1,78	"	"	"	+ 4,5°
"	"	5,16	"	"	"	+ 2,5°
"	"	6,77	"	"	"	0,0°
"	"	9,82	"	"	"	— 3,5°

u. s. w. Diese Zahlen sind ganz unvereinbar mit analogen Resultaten anderer Forscher.

C. T. Heycock und F. H. Neville setzten ihre Untersuchungen über den Erstarrungspunkt von Legirungen (siehe dieses Jahrb. 1, 26—27) weiter fort[2]). Silber und Platin gaben im Thallium als Lösungsmittel die gleiche Atomerniedrigung von durchschnittlich 6,31°. Hieraus berechnet sich die Schmelzwärme des Thalliums zu 5,12 cal., während Person den Werth 5,37 gefunden hatte. Als Blei und Wismuth in Thallium gelöst wurden, traten Complicationen ein, indem sich schwer schmelzbare Krystalle ausschieden. Als die Erstarrungstemperaturen einiger dreifacher Legirungen untersucht wurden, traten ebenfalls mehrfach krystallisirte Verbindungen auf, wodurch die Erscheinungen sehr complicirt wurden. Die von den Autoren vor einiger Zeit beobachtete Anomalie, dafs der Schmelzpunkt von Zinn durch Auflösen kleiner Mengen von Antimon erhöht wird, konnte von F. W. Küster[3]) dahin gedeutet werden, dafs hier beim Erstarren der Lösung isomorphe Gemische von Zinn und Antimon zur Abscheidung gelangen, die in ihrer Zusammensetzung nur wenig von der Zusammensetzung der Lösung abweichen. Die beobachteten Erstarrungstemperaturen liefsen sich denn auch in der That sehr nahe mit Hülfe dieser Annahme und des Gesetzes über den Schmelzpunkt isomorpher Gemische berechnen. Der entgegenstehende Befund van Bijlert's, wonach die ausgeschiedenen Krystalle weit mehr Antimon enthalten sollten, als die zurückbleibende Mutterlauge (siehe dieses Jahrb. 1, 18—19), konnte mit grofser Wahrscheinlichkeit als den Thatsachen nicht entsprechend nachgewiesen werden.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Multirotation von Zuckerlösungen hat sich W. Löb[4]) bemüht, die von Hamburger

---

[1]) Compt. rend. 119, 642—645 u. 678—682. — [2]) Journ. chem. soc. 1894, 31—35 und 65—76. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 508—513. — [4]) Ibid. 14, 424—432.

herrührende Methode der Molekulargewichtsbestimmung mit Hülfe von rothen Blutkörpern (siehe dieses Jahrbuch 1, 12 und 13) zu vervollkommnen. Je sechs Reagensgläser werden mit den zu untersuchenden Lösungen gefüllt, deren Concentration sich von Glas zu Glas um 0,1 bis 0,01 Proc. ändert. Zu jedem Glase kommt ein Tropfen rother Blutkörper (aus Pferdeblut), dann wird drei Minuten lang centrifugirt, so dafs sich die Blutkörper fest am Boden der Gläser absetzen. Die darüber stehende Lösung ist dann entweder vollkommen farblos, oder deutlich gelb bis roth gefärbt. Das arithmetische Mittel der Concentrationen, welche den Uebergang von farblos zu gefärbt zeigen, wird als isotonisch mit den Blutkörperchen angenommen. Die Berechnung des Molekulargewichtes erfolgt nach dem Satze, wonach isotonische Lösungen solche sind, die in der Volumeneinheit gleich viel Molekel gelöst enthalten. Eine Bestimmungsreihe läfst sich in 5 bis 10 Minuten ausführen. Das Urtheil über die Färbung der Lösung wird durch Ablesen gegen blaues Papier erleichtert. Das Pferdeblut kann übrigens durch Jodoform so gut conservirt werden, dafs es vier Wochen lang brauchbar bleibt. Basen und Säuren sind von der Molekulargewichtsbestimmung nach dieser Methode ausgeschlossen, da sie zerstörend auf die rothen Blutkörperchen einwirken.

K. Auwers[1]) versuchte in Fortsetzung seiner früheren diesbezüglichen Arbeiten (siehe dieses Jahrbuch 3, 12 und 13) auf kryoskopischem Wege die alte Streitfrage zu entscheiden, ob der Acetessigäther eine Hydroxyl- oder eine Ketogruppe enthalte. Im ersteren Falle hätte er in Benzollösung durch Gefrierpunktsbestimmung ein doppeltes Molekulargewicht zeigen müssen. Es wurde nun zwar bei der Bestimmung das einfache Molekulargewicht gefunden, jedoch lassen sich hieraus keine Schlüsse ziehen, da auch andere aliphatische Verbindungen ermittelt wurden, die normales Molekulargewicht ergaben, trotzdem sie zweifellos eine Hydroxylgruppe besitzen. In der Arbeit findet sich noch umfangreiches weiteres kryoskopisches Material mit Benzol als Lösungsmittel niedergelegt.

Ein gut verwendbares Lösungsmittel für kryoskopische Versuche ist nach E. Paternò und C. Montemartini[2]) das p-Xylol; es verhält sich ganz so wie Benzol, jedoch liefert es für Thiophen und Pyrrol normale Werthe, was bei Benzol wegen Bildung isomorpher Mischungen bekanntlich nicht der Fall ist.

Um das Molekulargewicht zu bestimmen, mit welchem sich Aether in Kautschuk auflöst, untersuchte F. W. Küster[3])

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 33—55. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, 197—208. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 445—458.

die Vertheilung zwischen Wasser und Kautschuk. Zu in Wasser gelöstem Aether wurde Kautschuk in Scheibchen von etwa 1 mm Stärke gegeben und die Menge des bei eingetretenem Gleichgewicht von dem Kautschuk aufgenommenen Aethers aus der Gefrierpunktslage des Wassers bestimmt. Das Gleichgewicht stellte sich sehr rasch, schon nach einigen Stunden ein, woraus auf eine grofse Diffusionsgeschwindigkeit des Aethers im Kautschuk geschlossen werden mufs. Die Gefrierpunktsbestimmungen wurden in einem von den gebräuchlichen Modellen abweichenden Apparate vorgenommen und es gelang durch strenge Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln, eine grofse Genauigkeit der Resultate zu erzielen, so dafs bei mehrfacher Wiederholung der Gefrierpunktsbestimmung an der nämlichen Lösung die Ablesungen meist nur um 1, selten um 2 Milligrade differirten. Das hermetisch verschlossene Gefriergefäfs war ganz in die Kältemischung eingebettet, deren Temperatur constant 3° unter der Erstarrungstemperatur gehalten wurde. Der sonst übliche Rührer wurde durch quirlende Bewegung des Gefriergefäfses (sammt Luftmantel) ersetzt, wodurch das störende Einpumpen warmer Luft vermieden wurde. Es wurde eine stets gleichmäfsige, ziemlich beträchtliche Unterkühlung dadurch erreicht, dafs das Gefriergefäfs von dem Zeitpunkte an, wo unter stetem Quirlen in der Kältemischung die Temperatur bis 5 Centigrade über den Gefrierpunkt gefallen war, immer 60 Secunden lang still stehend in der Kältemischung verblieb. Wurde dann plötzlich kräftig gerührt, so schied sich fast momentan durch die ganze Flüssigkeit eine genügende, stets gleiche Menge Eis in sehr feiner Vertheilung aus und das Maximum der Temperatur wurde sehr rasch erreicht, in Folge wovon die Wärmeabgabe an die Kältemischung während des Krystallisationsprocesses sehr gering war.

Es ergab sich nun, dafs die Concentration des Aethers im Wasser der Quadratwurzel aus der Concentration des Aethers im Kautschuk nahe proportional ist; aus den Gesetzen über die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln ist deshalb zu schliefsen, dafs der bei 0° im Kautschuk gelöste Aether gröfstentheils aus Doppelmolekülen besteht. Bei höherer Temperatur (16 bis 18°) aber waren die Vertheilungsverhältnisse ganz andere und es zeigte sich, dafs hier die Quadratwurzel aus der Concentration des Aethers im Kautschuk merklich langsamer mit steigender Concentration anwächst, als der Concentration des Aethers im Wasser proportional ist; daraus ist zu schliefsen, dafs hier nicht unerhebliche Mengen von einfachen Aethermolekülen neben Doppelmolekülen im Kautschuk vorhanden sind. Es war unter Anwendung der Nernst'schen Sätze über die Vertheilung der einzelnen Molekülgattungen sogar möglich, das zahlenmäfsige Verhältnifs der einfachen zu den

doppelten Molekülen des Aethers im Kautschuk zu berechnen und zu zeigen, dafs für die Dissociation der Doppelmoleküle in einfache auch in der vorliegenden „festen Lösung" die bekannten Dissociationsgesetze gültig sind, wonach die Concentration der einfachen Moleküle der Quadratwurzel aus derjenigen der Doppelmoleküle proportional ist. Damit ist zum ersten Male ein strenger experimenteller Nachweis geliefert worden, dafs in der That die für die flüssigen Lösungen abgeleiteten Gesetze ohne Weiteres auf die festen zu übertragen sind.

Stöchiometrie fester Körper.

Dafs auch bei festen Körpern gewisse Eigenschaften vorkommen, die sonst für den Flüssigkeits- und Gaszustand charakteristisch sind, hat W. Spring[1]) gezeigt. Es wurden zwei je 2 cm dicke Cylinder eines Metalles mit möglichst ebenen Flächen, die durch Benzol sorgfältig entfettet waren, unmittelbar nach dem Abhobeln der Flächen mit Schrauben fest auf einander geprefst und dann längere Zeit auf erhöhte Temperatur gebracht, die aber immer noch ziemlich weit unter dem Schmelzpunkte des fraglichen Metalles lag. Man findet nachher die beiden Cylinder so fest mit einander verschweifst, dafs man sie nur mit gröfster Gewalt wieder aus einander reifsen kann. Wendet man zwei Cylinder aus verschiedenen Metallen an, so wird die Verbindung im Allgemeinen noch inniger. Bricht man die Cylinder dann mit Gewalt aus einander, so geht oft die Bruchfläche nicht mehr durch die frühere Berührungsfläche, sondern es bleiben Stücke eines Cylinders am anderen haften. Auch läfst sich nachweisen, dafs die Metalle gegenseitig zu einander hinein diffundiren. Zink und Kupfer hatten sich nach sechs bis acht Stunden bei 400° 18 mm weit durchdrungen, Kupfer und Cadmium nach fünf Stunden bei 295° 15 mm weit. Die Diffusionsfähigkeit der Metalle im festen Zustande ist also sehr grofs. Auch die Verflüchtigung von Cadmium und Zink unterhalb ihres Schmelzpunktes liefs sich eclatant nachweisen. Es wurden zwei blanke Flächen von Cadmium und Kupfer resp. von Zink und Kupfer bis auf 0,0008 mm einander gegenüber gestellt, und zwar bei einer Temperatur von 295 bis 300 resp. 360 bis 400°. Das Kupfer erwies sich dann mit einer goldgelben Schicht von Messing überzogen, aber auch das Zink wies einen schwach braunen Ueberzug auf, der aus Kupfer bestand, so dafs also auch dieses schwer schmelzbare Metall schon bei 400° nachweisbar flüchtig ist.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 65—78.

Der Verfasser sucht nun alle diese Erscheinungen mit Hülfe der kinetischen Hypothese in bekannter Weise zu erklären. Gerade so wie bei den Gasen und Flüssigkeiten besitzen auch bei den festen Körpern nicht alle Moleküle bei gleicher Durchschnittstemperatur gleiche fortschreitende Geschwindigkeit. Bei denjenigen, welche am lebhaftesten schwingen, also bei den wärmsten Molekülen, kann die Schwingungsamplitude so grofs werden, dafs diese Moleküle aus dem Molekularverbande der festen (krystallisirten) Substanz vorübergehend ausscheiden, um als Flüssigkeits- oder Gasmoleküle zu fungiren. Je mehr der molekulare Bau einer krystallisirten Substanz das vorzeitige Ausscheiden einzelner Moleküle begünstigt, um so leichter wird diese Substanz vor dem eigentlichen Schmelzen die Erscheinung des Erweichens (und Verdampfens) zeigen.

Ueber künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern stellte O. Lehmann [1]) sehr zahlreiche weitere Versuche an, die ihn dazu führten, die Erscheinungen nicht im Sinne van't Hoff's als „feste Lösungen“ aufzufassen. Er neigt zu der Annahme, dafs es sich hier nicht um mit der Concentration veränderliche Gleichgewichte, sondern um Sättigungserscheinungen handelt. Diffusion in festen Körpern hält er nicht für möglich, weil sehr dünnen Blättchen von Mekonsäure, die mit einem violetten Farbstoff gefärbt waren, dieser Farbstoff durch Petroläther nicht entzogen wurde.

J. W. Retgers [2]) setzte seine sich wie immer durch grofsen Umfang auszeichnenden Publicationen: Beiträge zur Kenntnifs des Isomorphismus auch in diesem Jahre weiter fort. In der XXIII. Abtheilung dieser Mittheilungen: Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit giebt der Autor die folgenden interessanten Zusammenstellungen.

Von 40 einatomigen Substanzen (Elementen) sind:

regulär	50	Proc.
quadratisch	5	„
hexagonal	35	„
rhombisch	5	„
monoklin	5	„
triklin	0	„

Also: regulär u. hexagonal 85 Proc., alle übrigen Systeme 15 Proc.

---

[1]) Wied. Ann. 51, 47—76. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 1—52 u. 15, 529—587.

Von 67 zweiatomigen Substanzen sind:

regulär	$68^1/_2$	Proc.
quadratisch	$4^1/_2$	"
hexagonal	$19^1/_2$	"
rhombisch	3	"
monoklin	$4^1/_2$	"
triklin	0	"

Also: regulär u. hexagonal 88 Proc., alle übrigen Systeme 12 Proc.

Von 63 dreiatomigen Substanzen sind:

regulär	42	Proc.
quadratisch	19	"
hexagonal	11	"
rhombisch	$23^1/_2$	"
monoklin	3	"
triklin	$1^1/_2$	"

Also: regulär u. hexagonal 53 Proc., alle übrigen Systeme 47 Proc.

Von 20 vieratomigen Verbindungen sind:

regulär	5	Proc.
quadratisch	5	"
hexagonal	35	"
rhombisch	50	"
monoklin	5	"
triklin	0	"

Also: regulär u. hexagonal 40 Proc., alle übrigen Systeme 60 Proc.

Von 50 fünfatomigen Substanzen sind:

regulär	12	Proc.
quadratisch	6	"
hexagonal	38	"
rhombisch	36	"
monoklin	6	"
triklin	2	"

Also: regulär u. hexagonal 50 Proc., alle übrigen Systeme 50 Proc.

Von 673 mehratomigen, anorganischen Verbindungen sind:

regulär	5,8	Proc.
quadratisch	7,0	"
hexagonal	14,6	"
rhombisch	27,3	"
monoklin	37,3	"
triklin	8,0	"

Also: regulär u. hexagonal 20,4 Proc., alle übrigen Systeme 79,6 Proc.

Von 585 organischen Substanzen waren:

regulär	2,5	Proc.
quadratisch	5,0	"
hexagonal	4,0	"
rhombisch	33,0	"
monoklin	47,5	"
triklin	7,0	"

Also: regulär u. hexagonal 6,5 Proc., alle übrigen Systeme 93,5 Proc.

Die Nutzanwendung dieser Zusammenstellung ergiebt sich von selbst. Van't Hoff [1]) machte übrigens in einer historischen

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 548.

Notiz darauf aufmerksam, dafs die hier von Retgers zusammengestellten Thatsachen schon im Jahre 1846 von Buys-Ballot[1]) ausführlich erörtert worden sind.

Der XXIV. Abschnitt behandelt, anschliefsend an die oben besprochene Publication O. Lehmann's die Beziehungen isomorpher Mischungen zu festen Lösungen; hervorzuheben ist die grofse Sicherheit, mit welcher der Autor über Dinge spricht, von welchen wir nichts wissen, z. B. „. . . weil die chemischen Moleküle nicht facettirt sind, wie die Krystallmoleküle . . ." (14, 36). Der XXV. Abschnitt handelt über morphotrope Mischungen und die Feldspaththeorie, der XXVI. erörtert die Frage, ob sich isomorphe Körper auch chemisch verbinden können? Verfasser beantwortet diese Frage im verneinenden Sinne; zur Erklärung ist hinzuzufügen, dafs er auch die Doppelsalze schlechthin zu den chemischen Verbindungen zählt, womit man sich kaum wird einverstanden erklären können. Im Abschnitt XXVII gelangen die Mischungsverhältnisse bei den Vitriolen der Magnesiumreihe zur Darstellung und der XXVIII. Abschnitt wendet sich gegen F. Rinne, welcher die Ansicht vertreten hatte, dafs z. B. bei den Krystallen der Metalloxyde die Typen wiederkehren, welche man bei den Metallen selbst findet[2]). S. Surawicz[3]) kam auf Grund ausgedehnten Vergleichsmaterials ebenfalls zu dem Schlufs, dafs krystallwasserhaltige Verbindungen fast durchgängig Krystalle von geringerer Symmetrie bilden als krystallwasserfreie.

Eine sehr eingehende Studie über die Beziehungen zwischen den krystallographischen Eigenschaften isomorpher Salze und den Atomgewichten der in ihnen enthaltenen Metalle führte A. E. Tutton[4]) an den normalen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsulfaten durch; er gelangte zu dem Schlufs, dafs sämmtliche krystallographischen Eigenschaften Functionen der Atomgewichte dieser Metalle seien. So ist z. B. die Löslichkeit dieser drei Salze sehr verschieden, und zwar wächst sie mit dem Molekulargewicht. Der Habitus der Krystalle der drei Substanzen ist sehr ähnlich, die Winkel und Axen des Rubidiumsalzes liegen durchgehends zwischen denen der beiden anderen. Die Molekularvolumen sind für

$$K_2SO_4 = 65,33; \quad Rb_2SO_4 = 73,77; \quad Cs_2SO_4 = 85,17;$$

sie sind also trotz der nahen Isomorphie der Substanzen sehr erheblich verschieden, bis zu 30 Proc.

---

1) Pogg. Ann. 67, 433. — 2) Neues Jahrb. f. Miner. 1894, 1, 1—55 u. Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 522—534. — 3) Ber. 1894, 1306—1316. — 4) Journ. chem. soc. 1894, 628—717.

Die Brechungscoëfficienten nehmen ebenfalls in der Reihenfolge der Atomgewichte zu; für Na-Licht z. B. ist[1])

	K	Rb	Cs
a)	1,4947	1,5144	1,5566
b)	1,4935	1,5131	1,5644
c)	1,4973	1,5133	1,5598

Ebenso ist die Molekularrefraction für den rohen Stahl C:

	K	Rb	Cs
a)	18,99	22,16	27,71,

wobei die Rechnung nach der n^2-Formel ausgeführt ist.

H. Le Chatelier[2]) hatte sich die Aufgabe gestellt, das Gesetz über die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen aufzufinden; sonderbarer Weise hatte er übersehen, dafs dieses Gesetz schon vor mehr als vier Jahren entdeckt worden war[3]), was um so mehr zu verwundern ist, als der Gegenstand in den beiden Lehrbüchern von W. Ostwald und W. Nernst ausführliche Behandlung erfahren hat. Aber auch in seiner Experimentaluntersuchung war Le Chatelier wenig glücklich, indem von den sieben zur Untersuchung gewählten Salzpaaren augenscheinlich nur ein einziges der Anforderung entsprach, isomorphe Mischkrystalle zu bilden, worauf F. W. Küster[4]) hinwies. Die von Le Chatelier bestimmten Schmelztemperaturen dürfen deshalb nicht als solche isomorpher Mischungen aufgefasst werden.

Eine Reihe von Adsorptionserscheinungen wurde von G. C. Schmidt[5]) eingehend dadurch studirt, dass er die Vertheilung verschiedener Stoffe zwischen flüssigen Lösungsmitteln und festen adsorbirenden Körpern bestimmte. Als adsorbirende Körper dienten Thierkohle, Blutkohle, Cellulose, Seide und Kieselerde; als flüssige Lösungsmittel Alkohol, Benzol und Wasser; als gelöste Stoffe Jod, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure, Eosin und Malachitgrün. Es wurde kein Fall beobachtet, wo die Vertheilung einer Substanz zwischen zwei um sie concurrirenden Medien constant gewesen wäre, die adsorbirte Menge stieg vielmehr im Allgemeinen viel langsamer, als die gelöste. Bei seinen Schlufsfolgerungen sind dem Verfasser mehrere Irrthümer mit untergelaufen. So ist es keineswegs nöthig, dafs bei dem Färbeprocefs, wenn er auf der Bildung einer „festen Lösung" beruhte, sich der Farbstoff nach constantem Verhältnisse, unabhängig von der Verdünnung, zwischen Faser und Flotte vertheilen müfste. Auch ist es ein Irrthum, dafs es noch nicht gelungen sei, das Henry'sche

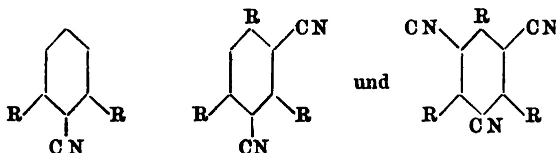
[1]) a, b, c sind die Indices für die drei Axen des Krystalles. — [2]) Compt. rend. 118, 350—352, 415—418, 800—804. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 601; 8, 577; siehe auch dieses Jahrb. 1, 19. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 86—88. — [5]) Ibid. 15, 56—64.

Gesetz für „feste Lösungen“ zu bestätigen[1]). Auch dürfte es nicht richtig sein, bei den Adsorptionserscheinungen von Salzen an Kieselsäure von einer Lösung der Salze in der Kieselsäure zu sprechen.

J. W. Brühl[2]) veröffentlichte eingehende Studien über Tautomerie, deren Zweck war, auf refractometrischem Wege zu entscheiden, ob es wirklich Substanzen gäbe, bei welchen die beiden Formen =CH—CO— und =C=C(OH)— mit einander im chemischen Gleichgewichte stehen, oder ob jeder Substanz immer entweder die eine oder die andere Constitutionsformel zukomme.

Die Hypothese von Laar hat durch die vorliegende Untersuchung insofern keine Bestätigung gefunden, als es bei keiner der 42 untersuchten Verbindungen zweifelhaft blieb, ob in ihr eine Keto- oder eine Hydroxylgruppe enthalten sei. Eine weitere, ebenfalls sehr umfangreiche Abhandlung desselben Autors beschäftigt sich mit der Constitution des Benzols[3]), für welches die Kekulé'sche Oscillationsformel als die einzige bezeichnet wird, die mit den Thatsachen im Einklang sei.

Auf eine augenscheinlich auf stereochemische Gründe zurückzuführende Gesetzmäfsigkeit bezüglich der Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile stiefsen F. W. Küster und A. Stallberg[4]) gelegentlich einer Arbeit über Derivate des Mesitylens. Alle bislang auf ihre Verseifbarkeit hin untersuchten aromatischen Nitrile liefern verhältnifsmäfsig leicht die dazu gehörigen Säuren, diejenigen jedoch, bei welchen die Nitrilgruppe durch o-ständige Alkyle eingeschlossen ist, also



sowie deren Homologen, widerstehen hartnäckig der Verseifung. Die Vermuthung lag mehr als nahe, dafs wohl die o-ständigen Alkyle es sein möchten, welche durch ihre Stellung im Raume in Bezug auf die Nitrilgruppen letztere vor dem Angriff der verseifenden Agentien schützen. Als Stütze für diese Auffassung kann es vielleicht gelten, dafs die Einführung von Nitrogruppen in den Benzolkern — wo dies noch möglich ist — die Verseifbarkeit ermöglicht, indem die Alkyle durch die negativen Nitrogruppen aus ihrer schützenden Stellung abgelenkt werden. An Bedeutung

[1]) Siehe dieses Jahrb. weiter oben, sowie das Referat von W. Nernst in dem Chem. Centralbl. 1894, 1, 1045—1046. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 119—221. — [3]) Ibid. [2] 49, 201—294. — [4]) Ann. 278, 207—223.

gewinnt diese Beobachtung dadurch, dafs Victor Meyer und J. J. Sudborough[1]) bald darauf ganz analoge Beziehungen betreffs der Esterificirbarkeit substituirter aromatischer Säuren auffanden und auch ganz ebenso erklären zu müssen glaubten.

Alle Benzoësäuren, bei welchen die beiden o-ständigen Wasserstoffatome substituirt waren, und auch nur diese, zeigten sich der Esterificirbarkeit durch Alkohol und Salzsäure vollkommen unzugänglich[2]).

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie.

Das Zahlenmaterial in Bezug auf Bildungswärmen, Neutralisationswärmen, Verbrennungswärmen etc. wurde auch im verflossenen Jahre durch die eifrige Arbeit zahlreicher Forscher bedeutend vermehrt. Von besonderem Interesse, wegen ihrer Beziehungen zu kryoskopischen Daten, sind die von L. Bruner[3]) bestimmten (auf 1 g bezogenen) Schmelzwärmen einiger organischer Verbindungen. Es wurde gefunden:

Methyloxalat	42,6		p-Chlornitrobenzol	21,4	
Crotonsäure	25,3		o-Nitrophenol	26,8	
Phenylessigsäure	25,4		p-Kresol	26,3	(26,0)
Bromalhydrat	16,9		Azoxybenzol	21,6	
Stearinsäure	47,6	(49,2)	Azobenzol	27,9	(28,2)
Palmitinsäure	39,2	(49,5)	p-Chloranilin	37,2	
p-Dichlorbenzol	29,9		α-Naphtylamin	22,3	(26,3)
p-Dibrombenzol	20,6		Benzophenon	23,7	(21,5)
m-Chlornitrobenzol	29,4		Menthol	18,9	

Die eingeklammerten Zahlen sind die nach der van't Hoff'schen Beziehung $E = 0{,}02\ T^2 : W$[4]) berechneten. Die Uebereinstimmung ist bis auf einen Fall genügend.

Stohmann[5]) gab u. A. eine sehr ausführliche Zusammenstellung von Verbrennungswärmen aliphatischer Säuren. Auch bestimmte er die Verbrennungswärmen hydrirter Benzole von Neuem und fand für

		Diff.
Benzol	7798 K.	
		682 K.
Dihydrobenzol	8480 „	
		440 „
Tetrahydrobenzol	8920 „	
		412 „
Hexahydrobenzol	9332 „	

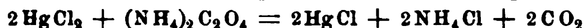
Diese Differenzen sind dieselben, wie sie auch beim Verbrennen der Phtalsäure und ihrer Hydrirungsproducte erhalten werden.

1) Ber. 1894, 1580—1592. — 2) Vergl. auch den Abschnitt „Organische Chemie". — 3) Ber. 1894, 2102—2107. — 4) *E:* Mol. Gefrierpunktserniedrigung; *T:* absolut gemessene Schmelztemperatur; *W:* Schmelzwärme eines Gramms Substanz. — 5) Journ. f. prakt. Chem. [2] **49**, 99—129.

Stohmann schliefst aus der Verschiedenheit dieser Differenzen, dafs die Kekulé'sche Benzolformel nicht richtig sein könne, weil beim Vorhandensein von drei ganz gleichen Doppelbindungen die drei der Lösung dieser Doppelbindungen entsprechenden, oben gegebenen Differenzen gleich sein müfsten. Angesichts dieses Trugschlusses erinnert W. Ostwald[1]) noch einmal an das treffende Gleichnifs Crum-Brown's[2]).

Photochemie.

M. Roloff[3]) lieferte sehr werthvolle Beiträge zur Kenntnifs der photochemischen Wirkung in Lösungen. In einem ersten Abschnitt wird die Einwirkung des Lichtes auf Mercurioxalat in wässeriger Lösung behandelt. In der Eder'schen Flüssigkeit verläuft unter dem Einflufs des Lichtes eine Reaction, die man bislang durch die Gleichung



$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2HgCl + 2NH_4Cl + 2CO_2$$

auszudrücken pflegte. Nach unseren modernen Anschauungen über die Constitution wässeriger Salzlösungen kommen in der Eder'schen Lösung aufser den in der obigen Gleichung angeführten Molekeln noch deren Spaltungsproducte vor, und es ist von vornherein sehr wahrscheinlich, dafs gerade die vorhandenen Ionen in der Hauptsache an dem Reactionsverlaufe betheiligt sind. Es kann aber auch das so vielfach zu beobachtende Bestreben der Oxalsäure, Doppelverbindungen zu bilden, zur Geltung gelangen, wodurch die ganze Sachlage noch complicirter wird. Es konnte denn auch in der That mit Hülfe der Siedemethode nachgewiesen werden, dafs sich beim Zusammenbringen von Quecksilberoxalat und Salzsäure eine fast vollständig ionisirte Mercurioxalatchlorwasserstoffsäure bildet, deren Ammoniumsalz in der Eder'schen Flüssigkeit vorhanden ist. Als nun in dem Reactionsgemisch die Anzahl der Wasserstoffionen durch Zusatz von Säuren vermehrt wurde, nahm die Lichtempfindlichkeit ganz bedeutend ab; ebenso wirkt Zusatz von Chlorionen; NO_3-Ionen wirken erst beschleunigend, bei gröfserer Concentration aber verlangsamend auf die Reaction ein.

Aus diesen Beobachtungen folgt als die wahrscheinlichste und einfachste Annahme, dafs in der Eder'schen Flüssigkeit die Reaction nach der Gleichung



$$2Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = 2Hg^{\cdot} + 2CO_2$$ [4])

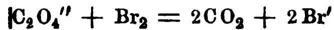
---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 134. — [2]) Ibid. 7, 92. — [3]) Ibid. 13, 327—365. — [4]) Jeder Punkt bedeutet eine positive, jeder Strich eine negative, an einem Ion haftende elektrische Ladung. Also Hg elektrisch neutrales Atom; $Hg^{\cdot}$ einwerthiges, $Hg^{\cdot\cdot}$ zweiwerthiges positives Ion u. s. w.

verläuft. Dieser Auffassung entsprechend erweist sich eine solche Lösung als die lichtempfindlichste, welche so viel Hg$^{\cdot\cdot}$- und C_2O_4''-Ionen enthält, als deren neben einander existiren können. Der Einflufs des Lichtes besteht also nach dieser Annahme darin, dafs das Licht den Austausch der elektrischen Ladungen zwischen positiven und negativen Ionen beschleunigt resp. ermöglicht.

Ein II. Abschnitt behandelt die Einwirkung von freien Halogenen auf ihre Salze in wässeriger Lösung. Aus der Vertheilung von Brom zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff einerseits und verdünnten, wässerigen Bromkaliumlösungen und Schwefelkohlenstoff andererseits, konnte geschlossen werden, dafs Brom von Bromkaliumlösungen weitaus überwiegend unter Bildung der Verbindung K/Br_3[1]) aufgenommen wird.

Der III. Abschnitt schildert die Einwirkung von Brom auf Oxalsäure im Dunklen. Die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen wird in der Regel ausgedrückt durch die Gleichung $H_2C_2O_4 + Br_2 = 2CO_2 + 2HBr$. An der Hand einiger Versuche liefs sich nun zeigen, dafs die Reaction durch das Schema



$$C_2O_4'' + Br_2 = 2CO_2 + 2Br'$$

dargestellt wird. Ein Zusatz von NO_3-Ionen ist ohne Einflufs auf den Reactionsverlauf, Wasserstoffionen verzögern denselben, gestalten ihn aber auch gleichmäfsiger. Sind Bromionen zugegen, so tritt gleichfalls Verlangsamung ein, was aus der oben erwähnten Bildung der Br_3-Ionen zu erklären ist, welche augenscheinlich nahezu inactiv sind.

Die Resultate des IV. Abschnittes, Einwirkung von Brom auf Oxalsäure im Lichte, lassen sich dahin zusammenfassen, dafs die Reaction im Grofsen und Ganzen ebenso verläuft, wie im Dunklen, dafs aber das Licht einmal den Elektricitätenaustausch begünstigt, weiter aber auch die Br-Ionen reactionsfähiger macht.

Die Wirkung des Lichtes auf Oxalsäure wurde von A. Richardson[2]) studirt. Das Resultat zahlreicher Versuche war, dafs die Zersetzung der Oxalsäure im Lichte eine Oxydation ist, die nur durch gleichzeitige Einwirkung von Luftsauerstoff und Licht ermöglicht wird. Ist immer überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so entsteht neben Kohlendioxyd Wasserstoffsuperoxyd, sonst Wasser.

S. und A. W. Rideal bestimmten den Jodwerth des Sonnenlichtes in den Hochalpen[3]). Es ergab sich, dafs aus 100 ccm einer Jodkaliumlösung binnen einer Stunde im vollen

---

[1]) K/Br_3 bedeutet, dafs die Verbindung KBr_3 (wenigstens vorherrschend) in ihre Ionen $K^\cdot$ und Br_3' gespalten ist. — [2]) Journ. chem. soc. 1894, 450—470. — [3]) Chem. News. 70, 90—91.

Sonnenlichte 14,52 mg Jod abgeschieden wurden, bei bedecktem Himmel aber nur 3,53 mg.

Die Strahlungsempfindlichkeit von Gelatinetrockenplatten in absolutem Mafse wurde von H. Ebert[1]) gemessen. Es wurde gefunden, dafs nach Einwirkung von 1000 Ergs auf 1 qcm Plattenfläche bei darauf folgendem Entwickeln schon deutliche Schwärzung auftritt; 5000 Ergs bringen schon das Maximum der Schwärzung hervor. Als Lichtquelle diente eine Hefnerlampe.

R. Pictet und M. Altschul prüften das Verhalten der Phosphorescenzerscheinungen bei sehr tiefen Temperaturen[1]). Wurden isolirte Phosphorescenzröhrchen sehr tiefen Temperaturen, — 60 bis — 100°, ausgesetzt, so hörte die vorher sehr lebhafte Phosphorescenzerscheinung vollständig auf. Merkwürdiger Weise trat die Phosphorescenz aber wieder ungeschwächt auf, wenn die Röhren wieder auf Zimmertemperatur gebracht wurden, ohne dafs inzwischen von Neuem belichtet wurde. Noch interessantere, eingehendere Versuche stellte J. Dewar[2]) über Phosphorescenz und photographische Wirkung beim Siedepunkt der flüssigen Luft an. Calciumsulfid hört bei etwa — 80° auf zu leuchten. Wenn auch hier die Ausstrahlung verhindert ist, so ist dies doch nicht mit der Aufnahme von Lichtenergie der Fall, die nur latent wird und bei Temperatursteigerung wieder abgegeben wird. Die Mehrzahl der Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich phosphoresciren, thun dies bedeutend mehr bei niederer Temperatur. Gelatine, Celluloid, Paraffin, Elfenbein, Horn und Kautschuk phosphoresciren bei — 180° stark bläulich und grünlich, wenn sie durch elektrisches Licht erregt worden waren. Glycerin, Schwefelsäure, Salpetersäure etc. leuchten sehr hell. Eierschalen, Federn, Baumwolle, Papier, Leinen, Schildpatt, Schwamm etc. strahlen bei — 180° prächtiges Licht aus; gefärbte Substanzen phosphoresciren im Allgemeinen weniger oder gar nicht. Bringt man einen Krystall wie Ammoniumplatincyanid in flüssige Luft (— 180°), so leuchtet er nur sehr schwach; giefst man aber die Flüssigkeit ab, so dafs die Temperatur rasch steigt, so leuchtet der Krystall plötzlich hell wie eine Lampe auf.

Die photographische Einwirkung des Lichtes auf Platten wird bei — 150° um etwa 80 Proc. abgeschwächt, aber auch bei — 200° bleiben die Platten noch lichtempfindlich, während alle anderen chemischen Reactionen bei dieser Temperatur aufhören; auch kein galvanisches Element giebt hier einen Strom mehr.

E. Bandrowski[3]) stellte die Bedingungen fest, unter denen die schon häufig beobachteten Lichterscheinungen während

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 386—389; siehe auch Compt. rend. 119, 527—529. — [2]) Chem. News. 70, 252—253. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 323—326.

der Krystallisation besonders schön hervortreten. Um eine recht glänzende Erscheinung hervorzurufen, verfährt man wie folgt. In einem dunklen Raume wird ein Glascylinder zur Hälfte mit kalt gesättigter Kochsalzlösung angefüllt, dann dasselbe Volumen Salzsäure vom Volumgewicht 1,12 dazugegeben und stark umgeschüttelt. Der ganze Cylinder beginnt zu leuchten, es treten inmitten Lichtbündel und sogar stark blitzende, den elektrischen ähnliche Funken auf.

Einige Fluorescenzerscheinungen wurden von E. Buckingham[1]) näher untersucht in der Absicht, zu entscheiden, ob die Fluorescenz gewisser Stoffe auf deren Ionen zurückzuführen ist oder nicht. Eosin fluorescirt um so stärker, je verdünnter seine wässerige Lösung ist. Starke Säuren drängen die Fluorescenz stark, schwache nur wenig zurück. Eosin ist nun eine Säure, deren Ionisirung durch Wasser vermehrt, durch starke Säuren stark, durch schwache wenig zurückgedrängt wird. Hieraus folgt, dafs die negativen Eosinionen die Fluorescenz bewirken, ein Schlufs, der durch die Erscheinungen bestätigt werden konnte, welche durch Zusatz von Basen und Neutralsalzen zu der Eosinlösung hervorgerufen werden. Analoge Versuche mit Chininsalz ergaben, dafs die einwerthigen Ionen $Ch{-}H^{\cdot}$ schwach, die zweiwerthigen $Ch{=}H_2^{\cdot\cdot}$ aber stark fluoresciren, und dafs letztere auch schon in solchen Lösungen vorkommen, welche auf ein Molekül Chinin nur 1 Aequivalent Säure enthalten. Durch Halogenionen wird übrigens die Fluorescenz des Chinins sehr zurückgedrängt, wie das zu erklären ist, konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Chemische Mechanik.

Die wichtige Rolle, welche das Wasser bei vielen chemischen Reactionen spielt, geht sehr deutlich aus interessanten Versuchen H. Br. Baker's[2]) hervor. Bei vollständigem Ausschlufs von Wasser verbindet sich Schwefeltrioxyd weder mit Calciumoxyd, noch mit Kupferoxyd. Chlorammonium kann über Kalk sublimirt werden, ohne dafs Ammoniak auftritt. Chlor und Wasserstoff verbinden sich, zwei Tage lang dem vollen Sonnenlicht ausgesetzt, nur sehr unvollständig. Chlorwasserstoff verbindet sich nicht mit Ammoniak. Chlorammonium dissociirt sich noch nicht bei 350°.

Die folgenden Reactionen finden aber auch bei Anwendung vollkommen trockener Substanzen statt: Bleinitrat zerfällt beim Erhitzen, ebenso Kaliumchlorat und Silberoxyd. Schwefelkohlenstoff brennt in Sauerstoffgas. Sauerstoff giebt beim Elektrisiren Ozon.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 129—148. — [2]) Journ. chem. soc. 1894, 611—624.

Bringt man ein trockenes Gemenge von Chlorwasserstoff und Ammoniak zwischen zwei Platten, die mit Hülfe der Elektrisirmaschine auf sehr verschiedenem Potential gehalten werden, so soll eine theilweise Entmischung des Gasgemenges eintreten, indem Ammoniak zur negativen, Chlorwasserstoff zur positiven Platte geht. Ganz trockene Gase isoliren übrigens gegen elektrische Entladung sehr stark; ist aber erst einmal ein hochgespannter Funken hindurchgeschlagen, dann gehen nachher die Funken schon bei viel schwächerer Spannung über.

R. Otto[1]) beschrieb einige neue Versuche, welche den Einflufs des Lösungsmittels auf das Eintreten chemischer Reaction illustriren.

Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreactionen bei gewöhnlicher Temperatur durch Beobachtung von Volumänderungen wurden von M. von Recklinghausen[2]) zum Studium verschiedener Reactionen benutzt. Das Princip der Mefsmethode bestand darin, dafs das Gasgemisch, in welchem sich eine Reaction abspielte, bei Ausdehnung indirect, durch Uebertragung mittelst einer zwischengeschalteten sehr langen Luftsäule, die gewissermafsen als Sperrflüssigkeit diente, auf eine Wasseroberfläche drückte. Hierdurch traten kleine Niveaudifferenzen bei einer zweiten mit der ersten communicirenden Wasserfläche auf, und diese Differenzen wurden, durch einen Hebel multiplicirt, selbstthätig auf eine rotirende Trommel aufgezeichnet. Bei Gemischen aus Chlor und Wasserstoff, sowie aus Chlor und Kohlenoxyd trat im Moment der Belichtung Ausdehnung ein, die erst ganz wieder verschwand, als die Reaction beendet war. Bei Gemengen von Aethylen und Chlor wurde Ausdehnung beim Beginn der Reaction nicht beobachtet. Der Verfasser schliefst deshalb, dafs Ausdehnung gerade für die Reactionen charakteristisch sei, welche durch Lichtwirkung eingeleitet werden.

Den Beckmann'schen Siedeapparat haben J. E. Trevor und F. L. Kortright[3]) benutzt, um die Inversion des Rohrzuckers durch Bernsteinsäure messend zu verfolgen. Da die Hydrolyse des Rohrzuckers mit einer Verdoppelung der gelösten Zuckermoleküle verbunden ist, so tritt eine mit der Inversion parallel laufende Siedepunktserhöhung ein, deren Betrag in ihrer Abhängigkeit von der Zeit bestimmt wurde. Benutzt wurde eine Lösung von 33 g Zucker in 70 g Wasser, die nach 85 Minuten langem Kochen mit 0,220 g Bernsteinsäure zu 90 Proc. invertirt waren. Die aus den erhaltenen Daten berechnete Constante für

---

1) Journ. f. prakt. Chem. **49**, 378—392. — 2) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 491—505. — 3) Ibid. **14**, 149—150.

die Reactionsgeschwindigkeit erfüllt die Bedingung der Constanz in sehr befriedigender Weise.

G. Lemoine[1]) untersuchte den Einflufs der Wärme auf die Zersetzung von Oxalsäure durch Ferrisalze. Die empirisch nach der Gleichung



$$2\,FeCl_3 + H_2C_2O_4 = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + 2\,CO_2$$

verlaufende Umsetzung beginnt erst bei etwa 40° einigermafsen merklich zu werden. Werden die Substanzen in Mengen entsprechend der vorstehenden Gleichung angewendet, so verläuft die Reaction als eine solche erster Ordnung, indem sie durch die Gleichung

$$\log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = - Kt$$

bestimmt ist, worin bedeutet: p die Gesammtmenge des entwickelten Kohlendioxydes resp. des gebildeten Ferrosalzes, und y die zur Zeit t entwickelte resp. gebildete Menge; K ist die Constante. Mit fortschreitender Verdünnung wird K gröfser, und zwar entsprechend der Gleichung

$$K = 0{,}9938 + 1{,}435 \log(v + 0{,}01),$$

wenn v das Volumen in Litern ist, das ein Grammäquivalent gelöst enthält. Ist t die Temperatur, so ändert sich mit ihr K gemäfs der Gleichung

$$\log K = - 20{,}615 \frac{114{,}19 - t}{273 + t}.$$

Auch bei Ueberschüssen von Oxalsäure oder Eisenchlorid behält die Reactionsgleichung ihre Gültigkeit, nur wirkt ein kleiner Ueberschufs von Oxalsäure beschleunigend, ein grofser verlangsamend; Ueberschufs an Eisenchlorid wirkt immer verlangsamend. Eisenchlorür wirkt etwas verzögernd, Salzsäure so stark, dafs die Reaction fast aufgehoben wird. Salzsäure und Eisenchlorür in dem Verhältnifs, wie sie bei der Reaction entstehen, wirken nur sehr wenig. Aequivalente Mengen Alkalichlorür wirken gleich stark verlangsamend. (Nach alledem scheint es, als ob sich die Reaction wesentlich zwischen dem colloidal gelösten Eisenhydroxyd und dem negativen Oxalsäureion abspielte.)

Reines Ferrioxalat zersetzt sich nicht nach der einfachen Formel, der Reactionsverlauf scheint vielmehr durch die Gleichung

$$\frac{dy/p}{dt} = 0{,}47\,(1 - y/p)^{4,4}$$

[1]) Ann. chim. phys. (6) **30**, 289—395.

dargestellt zu werden; Verdünnung beschleunigt, Kaliumoxalat hebt die Reaction fast völlig auf. Salzsäure wirkt verzögernd und ändert den Verlauf, indem der Exponent kleiner wird.

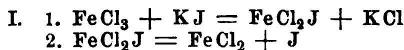
Ferrisulfat an Stelle von Chlorid wirkt nach der Gleichung

$$\frac{dy/p}{dt} = 0{,}18\,(1 - y/p)^2,$$

indem Verdünnung ebenfalls beschleunigend wirkt, aber weniger, als beim Chlorid.

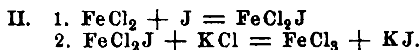
Eine ganz ähnliche Untersuchung führte L. Kahlenberg[1]) aus, indem er die Reductionsgeschwindigkeit von Eisenchlorid durch Zinnchlorür verfolgte. Nachdem die Lösungen beider Salze bei 0° gemischt waren, wurden von Zeit zu Zeit Proben in überschüssige Quecksilberchloridlösung abpipettirt (um durch Zerstörung des noch vorhandenen Zinnchlorürs die Reaction zu unterbrechen) und das entstandene Eisenchlorür titrimetrisch bestimmt. Der Versuch, die Reaction als solche zweiter Ordnung zu berechnen, scheiterte, indem die „Constante“ mit der Zeit fortwährend abnahm. Zusatz von Salzsäure wirkte stark beschleunigend.

K. Seubert[2]) untersuchte, theils in Gemeinschaft mit A. Dorrer[3]), theils mit R. Rohrer[4]), die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide. Die Autoren fassen das Ergebnifs ihrer mühevollen Arbeit über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid (und analog auf Jodwasserstoff) selbst wie folgt zusammen: „Die Einwirkung erscheint abhängig von zwei entgegengesetzten Reactionen:



I. 1. $FeCl_3 + KJ = FeCl_2J + KCl$
2. $FeCl_2J = FeCl_2 + J$

und die Umkehrung dieser



II. 1. $FeCl_2 + J = FeCl_2J$
2. $FeCl_2J + KCl = FeCl_3 + KJ$.

Je nach den Versuchsbedingungen wird der eine oder der andere Vorgang überwiegen und so als äufserste Grenzen entweder die theoretische Menge von 1 Atom Jod in freiem Zustande erhalten werden oder eine Abscheidung von Jod überhaupt nicht stattfinden.“

Obige Gleichungen berücksichtigen aber nur die ihrer Menge nach doch sehr zurücktretenden, nicht elektrolytisch gespaltenen Antheile der im Wasser aufgelösten Verbindungen. Es ist zu bedauern, dafs die Autoren keinen Versuch gemacht haben, ihr

---

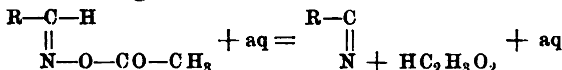
1) Journ. of the Am. Chem. Soc. 16, 314—323. — 2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 334—338. — 3) Ibid. 5, 339—353 u. 411—436. — 4) Ibid. 137—153 u. 394—405.

so fleifsig gesammeltes, umfangreiches experimentelles Material im Lichte moderner Anschauungen über die Constitution wässeriger Salzlösungen zu betrachten. Auch in ihren späteren Veröffentlichungen, welche die Einwirkung von Jodiden auf Ferrisulfat und Ferriacetat behandeln, sind sie auf ihrem veralteten Standpunkte verblieben.

Von den stereoisomeren Aldoximacetaten



zerfallen nur die letzteren, die Synaldoximacetate, bei Einwirkung von Alkalicarbonat in wässeriger Lösung in Nitril und Essigsäure, während die ersteren, die Antiverbindungen, unverändert bleiben. A. Hantzsch[1]) hat es nun unternommen, die **Geschwindigkeit dieses Ueberganges der Aldoxime in Nitrile** messend zu verfolgen, um einen eventuellen Einflufs des Radicales R auf die Reactionsgeschwindigkeit zu ermittteln. Es ergab sich nun, dafs Alkalicarbonate zur Einleitung der Reaction gar nicht erforderlich sind, dafs dieselbe vielmehr schon durch Wasser im Sinne der Gleichung



vollzogen wird. Auch in verdünntem Alkohol verläuft diese Reaction bequem mefsbar, während das Acetat in absolutem Alkohol und über Phosphorpentoxyd ganz beständig ist. Als Vorgang erster Ordnung mufs die Reaction dem Gesetz

$$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A - x} = Const.$$

unterworfen sein, was die Versuche auch thatsächlich bestätigten. Um zu verhindern, dafs die im Verlaufe der Reaction auftretende Essigsäure sich durch Esterbildung der Titration entzöge, wurde ihre Ionisation durch Zusatz von etwas Natriumacetat praktisch auf Null gebracht. Die Constanten sind, nach der Gröfse geordnet, für das Radical

R	*k*	*R*	*k*
1. m-Nitrobenzal . . .	= 0,000 128	7. Benzal	= 0,000 552
2. p-Chlorbenzal . . .	= 0,000 371	8. p-Aethoxybenzal . .	= 0,000 564
3. Thiophenal	= 0,000 408	9. p-Brombenzal . . .	= 0,000 619
4. Anisal	= 0,000 410	10. p-Jodbenzal	= 0,000 696
5. Piperonal	= 0,000 474	11. p-Cyanbenzal . . .	= 0,000 8(?)
6. p-Methylbenzal . .	= 0,000 475	12. p-Nitrobenzal . . .	> 0,000 8

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 509—530.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dafs eine Parallele irgend welcher Art zwischen dem Einflufs der Radicale auf den Verlauf dieser intramolekularen Zersetzung der aromatischen Aldehydderivate und auf die Affinitätsconstanten der aromatischen Säuren nicht gezogen werden kann.

H. W. Bakhuis Roozeboom[1]) legte in einer Abhandlung: Graphische Darstellung der heterogenen Systeme von einem bis vier Stoffen, mit Einschlufs der chemischen Umsetzung, das Schema einer graphischen Darstellung von chemischen Gleichgewichtszuständen dar, das zur Erleichterung der Uebersicht complicirter Fälle dienen soll. Es ist nicht wohl möglich, einen kurzen Abrifs der geometrisch-mathematischen Abhandlung zu geben, weshalb auf dieselbe selbst verwiesen werden mufs. Dasselbe gilt von der Arbeit von H. W. Bakhuis Roozeboom und F. A. H. Schreinemakers über die Gleichgewichte zwischen flüssigen und festen Phasen im System: Wasser, Chlorwasserstoff, Eisenchlorid[2]).

Gestützt auf die vollkommene Analogie, welche nach Nernst zwischen „Lösungstension" und Dampftension besteht, hat J. Verschaffelt[3]) versucht, die Lösungstension als Hülfsmittel für die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen zu benutzen. Glaubersalz erleidet bei etwa 33° eine Umwandlung, die nach der Gleichung



$$Na_2SO_4 . 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O$$

umkehrbar verläuft. Nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts mufs bei dieser Temperatur beiden Systemen gleiche Dampftension zukommen, es mufs deshalb wegen der oben erwähnten vollkommenen Analogie hier auch die Lösungstension irgend einem Lösungsmittel gegenüber gleich sein. Verfasser hat deshalb die Wassermengen bestimmt, welche mit Wasser gesättigter Amylalkohol bei allmählich ansteigenden Temperaturen einmal in Berührung mit dem wasserhaltigen Salze zurückhielt, das andere Mal in Berührung mit dem wasserfreien Salze. Die so zu erhaltenden Curven schneiden sich nun bei 32,74°, d. h. bei dieser Temperatur bleibt der Amylalkohol in Berührung mit beiden Systemen gleich feucht. Der Wassergehalt des Amylalkohols wurde mit Hülfe einer empirischen Scala aus der Temperatur bestimmt, bei welcher er sich beim Abkühlen trübte. Die oben erhaltene Umwandlungstemperatur stimmt vorzüglich mit der aus den Löslichkeitsversuchen abgeleiteten; Gay-Lussac hatte schon 1819 gefunden, dafs Natriumsulfat bei 32,73° eine maximale Löslichkeit besitzt. Der Verfasser kommt schliefslich auf Grund einiger Rech-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 145—158. — [2]) Ibid. 15, 588—637. — [3]) Ibid. 15, 437—456.

nungen zu dem Resultat, dafs das in Amylalkohol gelöste Wasser aus sehr complexen Molekülen bestehe; der Grad der Association erweist sich als sehr abhängig von der Concentration und ändert sich von etwa 1,9 bis 3,6.

H. C. Jones[1]) suchte mit Hülfe des Gefrierapparates die Frage zu entscheiden, welche Hydrate die Schwefelsäure bei Gegenwart von Essigsäure bildet. Zu Essigsäure, die durch 35 maliges Ausfrieren auf den sich nicht mehr ändernden Erstarrungspunkt von 16,5° gebracht war, wurden gewogene Mengen Wasser und Schwefelsäure gegeben und die Gefrierpunkte festgestellt. Die wirklich gefundene Gefrierpunktserniedrigung wurde verglichen mit der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen, welche das Wasser und die Schwefelsäure für sich allein hervorgebracht haben würden. Aus den Abweichungen wurden dann Schlüsse gezogen auf eine in der Essigsäure stattfindende Vereinigung von Wassermolekeln mit Schwefelsäuremolekeln. (Die hier gemachte Voraussetzung, dafs sich die durch das Wasser und durch die Schwefelsäure allein bewirkten Erniedrigungen addiren müfsten, wenn sich beide Substanzen nicht vereinigten, ist übrigens nach den z. B. von R. Abegg und von S. Tanatar gemachten Beobachtungen nicht ganz zutreffend. Siehe dieses Jahrbuch weiter oben.) Der Verfasser giebt an, so die Existenz der Hydrate $H_2SO_4 . H_2O$ und $H_2SO_4 . 2H_2O$ nachgewiesen zu haben, während sich Hydrate mit noch mehr Wasser auf keine Weise verriethen. Analog ergab sich, dafs Wasser und Alkohol in Essigsäure nicht zu Alkoholhydraten zusammentreten.

R. Behrend[2]) setzte seine Untersuchungen über die Löslichkeit von Doppelverbindungen weiter fort[3]), die sich diesmal auf die Löslichkeit des Anthracenpikrats bei Gegenwart von Anthracen resp. Pikrinsäure in Alkohol erstreckten. Die Resultate der in gewohnter Weise durchgeführten Untersuchung sind in der nebenstehenden Tabelle (S. 45) zusammengestellt.

Das Product $\frac{u_1 . u_2}{u}$ zeigt ziemlich nahe die von der Theorie verlangte Constanz.

Eine sehr lehrreiche Untersuchung über fractionirte Fällung wurde von Th. Paul[4]) ausgeführt. Setzt man zu der Lösung eines Salzes einer schwer löslichen organischen Säure eine starke Säure, z. B. Salzsäure, so läfst sich aus der Menge der zugesetzten Salzsäure, aus der Löslichkeit der organischen Säure und ihrem Dissociationsgrade mit Hülfe der Gesetze über die Massenwirkung und die Löslichkeitsverhältnisse die Menge der ausfallen-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 419—436. — [2]) Ibid. 15, 183—195. — [3]) Vgl. dieses Jahrbuch 2, 21 f. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 105—123.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Anthracen a	0,176	0,190	0,206	0,215	0,228	0,236	0,202	0,180	0,162	0,151	0,149	—
Pikrinsäure p	—	0,017	2,071	2,673	3,233	3,469	3,994	5,087	5,843	6,727	7,511	7,452
Anthracen diss. u_1	—	0,176	0,176	0,176	0,176	0,183	0,149	0,127	0,109	0,098	0,096	—
Pikrinsäure diss. u_2	—	0,999	2,032	2,623	3,166	3,401	3,926	5,019	5,775	6,659	7,443	—
Pikrat u	—	0,032	0,069	0,089	0,119	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	—
$\frac{u_1 \cdot u_2}{u}$	—	5,5	5,2	5,2	4,7	5,1	4,8	5,3	5,2	5,4	5,9	—

den organischen Säure berechnen. Der Autor bestimmte nun zunächst die Löslichkeit von einer Anzahl organischer Säuren, deren Affinitätsconstanten schon bekannt waren; 1000 ccm Wasser von 25° nahmen auf:

	g		g
Anissäure	0,2263	m-Nitrobenzoësäure	3,4140
Benzoësäure	3,4260	o-Nitrobenzoësäure	7,3795
m-Brombenzoësäure	0,4023	p-Nitrobenzoësäure	0,2771
o-Brombenzoësäure	1,8564	Salicylsäure	2,2614
p-Brombenzoësäure	0,0564	m-Toluylsäure	0,9801
α-Bromzimmtsäure	3,9325	o-Toluylsäure	1,1816
β-Bromzimmtsäure	0,5255	p-Toluylsäure	0,3454
Cuminsäure	0,1519	o-Chlorbenzoësäure	2,0868
m-Jodbenzoësäure	0,1163	β-Naphtoësäure	0,0580
o-Jodbenzoësäure	0,9518	Zimmtsäure	0,4911

Die Forderungen der Theorie wurden nun sowohl für den Fall geprüft, wo die Salzlösung einer einzelnen organischen Säure gefällt wurde, als auch für den Fall, wo gemischte organische Säuren zur Fällung gelangten. Es ergab sich durchgehends eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Die uns zur Verfügung stehenden Methoden zur Bestimmung kleiner Dissociationsspannungen, speciell krystallwasserhaltiger Salze, wurden durch eine werthvolle Arbeit E. E. Linebarger's[1]) vermehrt. Wenn man ein krystallwasserhaltiges Salz mit einer Flüssigkeit in Berührung bringt, die zwar Wasser, nicht aber das Salz zu lösen vermag, so wird diese Flüssigkeit dem Salz eine Wassermenge entziehen, die von der Dissociationsspannung des Salzes abhängig ist. Es ist in Folge dessen möglich, die Bestimmung des Dissociationsdruckes eines krystallwasser-

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 500—508.

haltigen Salzes auf die Bestimmung des Wassergehaltes eines Lösungsmittels zurückzuführen. Der Autor benutzte als Lösungsmittel Aether, dessen Wassergehalt sich mit Hülfe des Beckmann'schen Siedeapparates bequem und sicher ermitteln liefs.

Bei der Ausführung der Messung braucht weder die Menge des Lösungsmittels, noch die des zu untersuchenden Salzes bestimmt zu werden, es mufs nur darauf geachtet werden, dafs nach Eintritt des Gleichgewichtes überhaupt noch unverändertes Salz vorhanden ist. Die Methode ergab bei der Anwendung sehr gute Resultate; gefunden wurde

	nach der Siedemethode	direct gemessen
$CuSO_4.5H_2O$	15,1 mm	14,8 mm
$SrCl_2.6H_2O$	14,1 „	14,7 „
$MgSO_4.7H_2O$	24,0 „	23,8 „
$ZnSO_4.7H_2O$	29,9 „	30,0 „
$MnSO_4.4H_2O$	33,8 „	—

Nur bei Anwendung von $BaCl_2.2H_2O$ und $FeSO_4.7H_2O$ konnten übereinstimmende Resultate nicht erhalten werden. Im Allgemeinen aber wird man sagen dürfen, dafs häufig Dissociationsspannungen anstatt mittelst directer Druckmessungen genauer und einfacher indirect mit Hülfe von Löslichkeitsbestimmungen sich werden ermitteln lassen.

A. A. Jakovkin[1]) hat die Dissociation von Kaliumtrijodid in wässeriger Lösung untersucht. Aus der Vertheilung von Jod zwischen Jodkaliumlösungen und Schwefelkohlenstoff liefs sich schliefsen, dafs das Kaliumtrijodid nur zum kleinen Theil in Jodkalium und Jod zerfallen ist. Es entspricht das demnach ganz den Resultaten, welche Roloff bezüglich der Kaliumtribromidlösung erhalten hatte (siehe weiter oben).

In einer Ueber die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen betitelten Abhandlung berechnete Sv. Arrhenius[2]) die Resultate, welche Lellmann und Schliemann gelegentlich ihrer Arbeiten über die Affinitätscoëfficienten von Säuren (dieses Jahrb. **1**, 44 und **2**, 31, 32) erhalten hatten, vom Standpunkte der Dissociationstheorie aus; er fand hinlängliche Uebereinstimmung mit der Theorie.

Die Frage, ob die analytische Wirkung der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen bei der Verseifung von Estern zu einander in einem constanten, von der Natur des Esters unabhängigen Verhältnifs steht, ist von A. de Hemptinne[3]) untersucht und verneinend beantwortet worden. Der Autor prüfte auch, ob in gasförmigen Systemen Säuren katalytisch wirken. Es

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 539—542. — [2]) Ibid. **13**, 407—411. — [3]) Ibid. **13**, 561—569.

fand sich, dafs in der That bei 210° Aethylacetat durch Wasserdampf bei Gegenwart von Chlorwasserstoffgas schneller verseift wird, als durch Wasserdampf allein. Es scheint deshalb, als ob auch im Wasserdampf Chlorwasserstoff theilweise in seine Ionen gespalten sei.

R. Löwenherz[1]) setzte diese Untersuchungen über die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern weiter fort, aus seinem und Hemptinne's umfangreichen Versuchsmaterial konnte er den Schlufs ziehen, dafs die Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester durch Wasserstoffionen von der Natur der in den Estern enthaltenen Alkohole ziemlich unabhängig ist, indem die beobachteten Geschwindigkeiten sich nur im Verhältnifs von 1:2 änderten. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist aber im höchsten Grade abhängig von der Natur der in den Estern enthaltenen Säuren, denn es wurden hier Unterschiede im Verhältnifs von 1:7000 beobachtet.

Elektrolytische Dissociation und Leitfähigkeit.

Ueber die Leitfähigkeit des reinen Wassers handelt eine Untersuchung von F. Kohlrausch und Heydweiller[2]). Aus früheren Untersuchungen von Kohlrausch ist bekannt, dafs Wasser um so schlechter leitend wird, je sorgfältiger man es reinigt; aus dieser neueren Arbeit aber geht hervor, dafs schliefslich ein Grenzwerth erreicht wird, der anscheinend nicht überschritten werden kann, d. h. dafs das Wasser eine merkbare eigene Leitfähigkeit besitzt. Die Reinigungsmethode bestand in der Destillation im Vacuum. Ein U-förmiges Rohr, dessen einer Schenkel in ein gröfseres Reservoir, dessen anderer Schenkel in ein kleineres Widerstandsgefäfs endigte, wurde mit bereits möglichst gut gereinigtem Wasser beschickt und mit der Quecksilberpumpe hierauf längere Zeit ausgekocht. Durch gelindes Erwärmen des gröfseren Gefäfses wurde ein Bruchtheil des Wassers in das Widerstandsgefäfs hinüber destillirt und auf Leitfähigkeit untersucht. Auf die ungewöhnlichen experimentellen Schwierigkeiten dieser Untersuchung kann hier nicht näher eingegangen werden.

Bei 18° beträgt die Leitfähigkeit des reinsten Wassers $0{,}0361 \times 10^{-10}$ (bezogen auf Quecksilber, diejenige gewöhnlichen guten Wassers beträgt ca. 2×10^{-10}); der Temperaturcoëfficient bei 18° beträgt 5,8 Proc., ist also bedeutend gröfser, als derjenige

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 389—398. — [2]) Wied. Ann. 53, 209.

von Salzlösungen (2 bis 2,5 Proc.) und derjenige des gewöhnlichen destillirten Wassers (etwa 2 Proc.).

Diese merkwürdigen Ergebnisse sind um so interessanter, als sie nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation vorherzusehen waren. Aus der von Kohlrausch und Heydweiller gefundenen Leitfähigkeit läfst sich nämlich der Grad der elektrolytischen Dissociation des Wassers berechnen. Es ist die Leitfähigkeit

$$k = C_0 (u + v) = 0{,}0361 \times 10^{-10},$$

worin u, die Beweglichkeit des Wasserstoffions 290×10^{-7} und diejenige des Hydroxylions 165×10^{-7} beträgt; daraus berechnet sich C_0, die Ionenconcentration des reinen Wassers pro Liter,

$$C_0 = \frac{k}{u + v} = 0{,}80 \times 10^{-7}$$

bei 18°, bei 25° findet sie sich zu 1,07, d. h. in befriedigender Uebereinstimmung zu den im vorjährigen Bericht S. 30 besprochenen, auf ganz anderen Wegen gefundenen Werthen.

Auch der überraschend grofse Temperaturcoëfficient des reinen Wassers wurde bereits von Arrhenius vorhergesagt und sogar quantitativ richtig berechnet. Da nämlich die Dissociation des Wassers in die Ionen mit grofser Wärmeabsorption verknüpft ist, so mufs sie nach den Principien der Thermodynamik durch Temperatursteigerung rasch anwachsen; und da obige Dissociationswärme gleich der Neutralisationswärme (mit entgegengesetztem Vorzeichen) zu setzen ist, so kann man thermodynamisch die Zunahme der Dissociation mit der Temperatur berechnen. Aus dieser Zunahme der Dissociation folgt einerseits eine solche der Leitfähigkeit; da sich andererseits hierüber noch die durch Abnahme der Ionenreibung bedingte Zunahme der Leitfähigkeit superponirt, so resultirt der thatsächlich beobachtete ungewöhnlich grofse Temperaturcoëfficient. — Es bildet also die soeben besprochene Untersuchung eine sehr bemerkenswerthe Ergänzung der früheren Arbeiten betreffs der Dissociation des Wassers, indem sie die hierbei gewonnenen Gesichtspunkte auf einem ganz neuen directeren Wege bestätigt.

Eine sehr umfangreiche Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit wässeriger Lösungen hat G. Bredig[1]) angestellt, speciell zu dem Zwecke, um die Beweglichkeiten möglichst vieler Ionen zu ermitteln. Dabei haben sich einzelne stöchiometrische Regelmäfsigkeiten ergeben.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 191.

Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Function des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Dabei gilt die Regel, dafs namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden sind; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern annähernd gleich schnell. Der bekannte Parallelismus mit der inneren Reibung bestätigt sich hier. Für zusammengesetzte Ionen ergab sich Folgendes: Die Wanderungsgeschwindigkeit ist eine deutlich additive Eigenschaft, denn 1. Isomere Ionen wandern gleich schnell (wenn sie einander analog sind). 2. Die gleiche Aenderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Aenderung der Wanderungsgeschwindigkeit in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor, deren Betrag da aber nicht mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit a constant bleibt, sondern kleiner wird („convergente Additivität"). Daher strebt die Wanderungsgeschwindigkeit sehr complicirter Ionen mit zunehmender Atomzahl einem gemeinsamen Grenzwerthe zu, der für einwerthige Anionen und Kationen ungefähr bei 17 bis 20 reciproken Siemenseinheiten liegt. Doch lagern sich hierüber noch deutlich ausgesprochene constitutive Einflüsse, wofür Bredig mannigfache Belege bringt.

Eine zweite Untersuchung desselben Autors[1]) handelt über die Affinitätsgröfsen der Basen. Die Bestimmung erfolgte mittelst der elektrischen Leitfähigkeit; die Basen folgen ebenso wie die Säuren der von Ostwald abgeleiteten Dissociationsformel. Bei sehr schwachen Basen (Anilin, Pyridin u. dergl.), die zu schlecht leiten, als dafs sie direct gemessen werden können, kann man die Affinitätsgröfse indirect aus der Gröfse der hydrolytischen Dissociation ihrer Chlorhydride erschliefsen, welche letztere ebenfalls aus der Leitfähigkeit berechnet werden kann. Auch hier haben sich eine Reihe interessanter Einzelheiten betreffs des Einflusses der Constitution ergeben.

Ueber den Einflufs des Druckes auf die Leitfähigkeit organischer Säuren in verdünnter wässeriger Lösung hat J. Fanjung[2]) Untersuchungen angestellt. Die Leitfähigkeit stieg bei einer Drucksteigerung bis zu 260 Atmosphären bei den verschiedenen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Benzoësäure u. s. w.) um 6 bis 9 Proc., während sie bei Salzsäure und Salzlösungen nur um ca. 2 Proc. zunimmt. Es erklärt sich dies daraus, dafs bei den schwach dissociirten organischen Säuren der Dissociationszustand und somit die Zahl der leitenden Ionen durch

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 289. — [2]) Ibid. 14, 673.

Druck merklich vergröfsert wird, während jener bei stark dissociirten Stoffen, wie Salzsäure oder Salze, eine merkliche Vermehrung nicht erfahren kann; die beobachtete geringe Zunahme der Leitfähigkeit ist hier demgemäfs durch Abnahme der Reibung der Ionen zu erklären. Da die Volumenänderungen, die mit der Dissociation der organischen Säuren verbunden sind, bekannt sind, so läfst sich thermodynamisch der Einflufs des Druckes berechnen. Es gelang dem Verfasser auf diese Weise, die beobachteten Druckänderungen in Uebereinstimmung mit der Erfahrung numerisch zu berechnen und so die Richtigkeit seiner Auffassung sicher zu beweisen.

Fügt man zu einem Elektrolyten einen zweiten, der mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, so findet eine gegenseitige Beeinflussung der elektrolytischen Dissociation und demgemäfs auch eine solche der elektrischen Leitfähigkeit statt, die sich aus der Theorie der Dissociation vorher berechnen läfst. Von A. J. Wakeman[1]) wurde im Anschlusse an ältere Versuche von Arrhenius die Theorie in der Weise geprüft, dafs Gemische von Essigsäure mit einer fremden Säure bei verschiedenen Concentrationen auf die Leitfähigkeit untersucht wurden. Als Beispiel sei folgende Beobachtungsreihe mitgetheilt, in welcher v das Volumen der Lösung in Litern angiebt, in welchem eine Grammmolekel des Gemisches gelöst ist, ferner u die molekulare Leitfähigkeit und k den Werth der Verdünnungsconstanten, berechnet nach der Ostwald'schen Formel, bedeuten:

v	u		100 k	
	beob.	ber.	beob.	ber.
6,33	5,51	5,56	0,00367	0,00374
12,36	7,34	7,35	0,00327	0,00329
25,3	9,81	9,73	0,00295	0,00292
50,6	13,07	12,99	0,00264	0,00261
101,2	17,61	17,42	0,00243	0,00237
202,4	23,89	23,58	0,00228	0,00222
404,8	32,60	32,07	0,00218	0,00210
809,6	44,66	43,44	0,00212	0,00200

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist befriedigend; wie man sieht, ist für Gemische der Werth von k merklich mit der Concentration variabel, ebenfalls in voller Ueber-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 159.

einstimmung mit der Theorie, welche diese Abhängigkeit quantitativ zu berechnen gestattet.

Eine Reihe von Messungen sind mit anderen als wässerigen Lösungen angestellt, worüber im Folgenden berichtet wird.

Die elektrische Leitfähigkeit von in Aethyl- und Methylalkohol gelösten Salzen hat O. Völlmer[1]) bestimmt, wobei er sich der Kohlrausch'schen Methode bediente, aber, um ein besseres Telephonminimum zu erzielen, bei Messung sehr grofser Widerstände anstatt von Drahtrollen auf Glas aufgetragene Graphitwiderstände benutzte, die mit Drahtwiderständen verglichen wurden.

Die beobachteten Werthe der Leitfähigkeit liefsen sich durch die empirische Formel

$$\lambda = \frac{a}{1 + b m^{1/3} + c m^{2/3}}$$

ziemlich gut darstellen; auf diese Weise berechnete Völlmer die Endwerthe für unendliche Verdünnung, die mit dem Werth von a in obiger Formel identisch sind und hohes theoretisches Interesse besitzen. Diese Endwerthe sind für Lösungen von Methylalkohol ca. 0,73, für solche von Aethylalkohol ca. 0,34 mal so grofs wie für Wasser; im gleichen Verhältnifs scheint also die Ionenreibung in diesen Lösungsmitteln kleiner zu sein, als in reinem Wasser. Das Verdünnungsgesetz von Ostwald erwies sich für diese Lösungen nicht zutreffend.

Im Anschlufs hieran sei eine für die Theorie der Lösungen sehr bemerkenswerthe Untersuchung von W. Kawalki[2]) „Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol" erwähnt; es ergab sich, dafs die Diffusionscoëfficienten einer Anzahl Elektrolyte im absoluten Aethylalkohol ca. 0,34 mal so grofs sind, wie in Wasser. Dieser Befund steht in bester Uebereinstimmung mit den oben besprochenen Resultaten Völlmer's, der für die Leitfähigkeiten dieser Elektrolyte bei sehr grofser Verdünnung das gleiche Verhältnifs fand. Wenn die Ionenreibung wirklich durch Ersatz des Wassers durch Aethylalkohol im obigen Verhältnifs verkleinert wird, so mufs sich dies sowohl an der Leitfähigkeit, wie an der Diffusionsfähigkeit in gleicher Weise zeigen, und da der Versuch dies in der That ergiebt, so dürfte an der Richtigkeit dieser bemerkenswerthen Thatsache nicht zu zweifeln sein.

---

[1]) Wied. Ann. 52, 328. — [2]) Ibid. 52, 300.

Wenn die Ionenbeweglichkeiten durch Ersatz von Wasser durch Aethylalkohol in gleicher Weise geändert werden, so mufs die durch das Verhältnifs von Ionenbeweglichkeiten bestimmte Ueberführungszahl hierdurch keine Aenderung erfahren. Dieser Schlufs findet sich gut bestätigt durch eine Untersuchung über den Einflufs der Lösungsmittel auf die Beweglichkeit der Ionen von Campetti[1]. Dieser Autor giebt für die Ueberführungszahlen des Anions folgende Werthe:

Salz	Wasser I	Wasser II	Aethyl-alkohol	Methyl-alkohol
Li Cl . . .	0,705	0,70	0,71	0,64
$AgNO_3$ . .	0,518	0,527	0,51	0,47

Für Wasser sind unter I die von Campetti, unter II die von früheren Beobachtern (Loeb und Nernst, Bein) gefundenen Zahlen verzeichnet. Die Differenzen zwischen Wasser und Aethylalkohol sind also in der That überaus klein. Merklichen Einflufs scheint hiergegen Methylalkohol auf die Ueberführungszahlen auszuüben.

Das Ergebnifs dieser drei Arbeiten führt uns also in der Erforschung der alkoholischen Lösungen insofern ein gutes Stück vorwärts, als hiernach die für wässerige Lösungen bisher benutzten Principien ohne Weiteres auf jene zu übertragen sind.

Die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl organischer Säuren in möglichst gut gereinigtem Alkohol hat Wildermann[2] untersucht; es zeigte sich, dafs das Verdünnungsgesetz hier nicht zutreffend ist. β-Resorcylsäure, die, in Wasser gelöst, gut leitet, besitzt in Alkohol nur sehr geringe Leitfähigkeit; bei den anderen untersuchten Säuren ist die Reihenfolge der Leitfähigkeit in alkoholischen Lösungen wenigstens annähernd die gleiche, wie in wässeriger Lösung.

Ebenfalls über die Leitfähigkeit organischer Säuren in Alkoholen handelt eine Untersuchung von C. Schall[3], und zwar wurden Methyl-, Aethyl- und Isobutylalkohol verwandt. Es ergab sich, dafs keineswegs in Folge Ersetzung des Wassers als Lösungsmittels durch Alkohole die Leitfähigkeit in gleicher Weise geändert wird; so leitet Oxalsäure, in Wasser gelöst, besser als Pikrinsäure, während in alkoholischer Lösung das Verhältnifs sich

[1]) Campetti, Nuovo Cimento [3] 35, 225. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 231. — [3]) Ibid. 14, 701.

umkehrt. Es ist mit dem Verfasser zu hoffen, dafs auf diesem Gebiete noch eine Reihe weiterer interessanter Beobachtungen sich ergeben werden.

Ueber die sogenannte „dissociirende Kraft“ der Lösungsmittel handelt eine Notiz von W. Nernst[1]). Offenbar spielen die elektrostatischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyten eine entscheidende Rolle bei der elektrolytischen Dissociation überhaupt; es wirken diese Kräfte natürlich dahin, dafs eine Vereinigung zur elektrisch neutralen Molekel stattfindet. Man mufs annehmen, wie Nernst ausführt, dafs anderweitige Kräfte, deren Natur uns noch unbekannt ist, auf Trennung hinarbeiten, und dafs aus der Concurrenz dieser nach entgegengesetzten Richtungen wirkenden Kräfte das Dissociationsgleichgewicht entsteht. Schwächt man also die elektrostatischen Kräfte, so mufs die elektrolytische Dissociation zunehmen; nun lehrt bekanntlich die Elektrostatik, dafs zwei entgegengesetzt geladene Punkte sich um so schwächer anziehen, je gröfser die Dielektricitätsconstante des Mediums ist, in dem sie sich befinden, und daraus folgt, dafs ceteris paribus die elektrolytische Dissociation um so stärker sein mufs, je gröfser die Dielektricitätsconstante des Mediums ist, in dem die Ionen gelöst sind. Folgende Zusammenstellung zeigt die Bestätigung obiger Vermuthung:

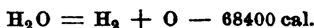
Stadium	Dielektricitäts-constante	Elektrolytische Dissociation
Gasraum	1,0	Nicht nachweisbar bei gewöhnlicher Temperatur.
Benzol	2,3	Aeufserst geringes, aber sicher nachweisbares Leitungsvermögen weist auf spurenweise Dissociation hin.
Aether	4,1	Wirkliches Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte.
Alkohol	25	Ziemlich starke Dissociation.
Wasser	80	Sehr starke Dissociation.

Diese und eine Reihe weiterer Beispiele setzen einen deutlichen Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissociation gelöster Stoffe und der Dielektricitätsconstanten des Lösungsmittels aufser Zweifel; doch betont Verfasser, dafs ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil noch andere Einflüsse sich sicher vorhersehen lassen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 531.

Elektrochemie.

Die thermochemischen Vorgänge im Bleiaccumulator hat F. Streintz[1]) einer näheren Betrachtung unterworfen. Im Bleiaccumulator sind nach Streintz folgende Processe zu unterscheiden: In der ersten Phase wird Wasser nach der Gleichung



$$H_2O = H_2 + O - 68400 \text{ cal.}$$

zerlegt. Der Sauerstoff oxydirt die negative Platte, der Wasserstoff reducirt die positive, so dafs sich ergiebt



$$Pb + O = PbO + 50300; \; PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O + a.$$

Da die Metalloxyde neben freier Säure nicht bestehen können, so tritt in der dritten Phase Sulfatbildung ein:



$$PbO + H_2SO_4 \text{ aq.} = PbSO_4 + \text{aq.} + 23400,$$

welche Gleichung für beide Elektroden gilt. Durch Addition dieser Formeln findet man für die chemische Energie E des Accumulators

$$E = Pb + 2H_2SO_4 \text{ aq.} + PbO_2 = 2PbSO_4 + \text{aq.} + a + 28700.$$

Um die unbekannte Wärmetönung a zu bestimmen, mufste Bleisuperoxyd in irgend eine thermochemisch untersuchte Verbindung übergeführt werden. Verfasser fand hierzu seine Auflösung in einem Gemische von Salzsäure und schwefliger Säure geeignet, die zu dem Werthe



$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4 + 84400$$

führte. Für die chemische Energie des Accumulators folgt so

$$E = PbO_2 + 2H_2SO_4 \text{ aq.} + Pb = 2PbSO_4 + \text{aq.} + 87000.$$

Berechnet man hieraus die elektromotorische Kraft, so findet man

$$E = 1{,}885 \text{ Volt},$$

was dem für kleine Concentration von Schwefelsäure gefundenen Werthe nahe kommt (1,900); dies Zusammentreffen spricht dafür, dafs thatsächlich die Processe im Secundärelemente wenigstens überwiegend in der oben angegebenen Weise verlaufen.

Der gleiche Autor[2]) hat die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Daniellelementes vom Gehalte seiner Lösungen ($ZnSO_4$ und $CuSO_4$) näher untersucht, um eine von Nernst[3]) hierfür gegebene Formel zu prüfen. Dieselbe lautet

$$E = \frac{p_0}{2}\left(ln\frac{P_1 p_2}{P_2 p_1} + \frac{u-v}{u+v}\, ln\frac{p_1}{p_2}\right) + \varepsilon;$$

---

[1]) Monatsh. f. Chemie 15, 285. — [2]) Wien. Akad. Ber. 103, Jan. 1894. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 179 (1889).

darin bedeuten P_1 und P_2 die elektrolytischen Lösungstensionen des Zinks und Kupfers, p_1 und p_2 die osmotischen Drucke der Zink- und Kupferionen, u und v die beiden Salzlösungen gemeinsamen Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und Anions (diejenigen des Zinks und Kupfers sind sehr nahe gleich), p_0 die elektrolytische Gasconstante und ε eine etwaige, bei der Berührung der beiden Metalle sich ausbildende Potentialdifferenz.

Bezeichnet man die molekularen Concentrationen der beiden Lösungen mit m und n und setzt die osmotischen Drucke p_1 und p_2 diesen Concentrationen proportional, so kann man vorstehende Formel auf die Gestalt bringen

$$E = A - B \overset{10}{\log} \frac{m}{n};$$

diese Formel stimmt in der That mit der Erfahrung überein, wenn man darin

$$A = 1{,}1139 \text{ Volt und } B = 0{,}0177 \text{ Volt}$$

einsetzt. Die Zahlen beziehen sich auf Zimmertemperatur. Insbesondere hängt im Sinne obiger Formel die elektromotorische Kraft des Daniellelementes nur von dem Verhältnifs der Concentration $\left(\frac{m}{n}\right)$, aber nicht von dem absoluten Betrage der einzelnen Concentrationen ab.

Eine Prüfung der osmotischen Theorie der Volta'schen Kette (vergl. dies Jahrb. 1893, S. 31, 35) bezweckt eine umfangreiche Arbeit Goodwin's[1]). In einer gröfseren historischen Einleitung giebt Verfasser eine eingehende Darstellung der Entwickelung obiger Theorie und geht hierauf hauptsächlich zur Betrachtung der von Nernst als „Elektroden zweiter Art“[2]) bezeichneten Pole eines galvanischen Elementes über.

Goodwin machte auf Anregung Ostwald's den Versuch, die Elektroden „zweiter Art“ auf solche „erster Art“ (gewöhnliche umkehrbare Elektroden) zurückzuführen. Betrachten wir als Elektrode erster Art z. B. eine von Kupfersulfat umspülte Lösung einer Kupferelektrode, so wird die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Lösung ausschliefslich (im Sinne der neueren Anschauungen) durch die Concentration der Kupferionen in der Lösung bedingt, und zwar nach der Formel

$$E = 0{,}0574 \log \frac{P}{p},$$

---

[1]) Studien zur Volta'schen Kette. Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 577. — [2]) Elektroden, die von einem aus ihnen gebildeten unlöslichen Salz bedeckt und von einer Lösung bespült sind, die das negative Radical jenes Salzes enthält; z. B. Hg, bedeckt mit HgCl und bespült mit NaCl-Lösung.

worin p den osmotischen Druck der Kupferionen bedeutet. Bei einer Elektrode „zweiter Art“, als deren Repräsentanten wir etwa eine mit Calomel (HgCl) überschüttete Quecksilberelektrode betrachten wollen, die von einer Lösung von Chlorkalium in Wasser bespült wird, soll nun nach Goodwin in analoger Weise die Concentration der Quecksilberionen in der Lösung die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall bedingen. Diese Concentration ist offenbar sehr gering, weil Calomel ja bekanntlich nur äufserst schwer löslich ist; da ja aber nicht nur kein Grund vorliegt, die Gültigkeit der obenstehenden Formeln auch bei sehr kleinen Concentrationen, also auch bei sehr kleinen Werthen von p anzunehmen, im Gegentheil die Lösungstheorie gerade für sehr verdünnte Lösungen am besten zu stimmen pflegt, so dürfte die obige Annahme gar nichts Bedenkliches bieten.

Um letztere experimentell zu prüfen, mufs man p zu berechnen suchen, und dies ermöglicht sich in sehr einfacher Weise, wenn man die von Nernst[1]) aufgestellte Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung der Salze zu Hülfe nimmt. Wenn wir ein schwerlösliches Salz (z. B. einen binären Elektrolyten) mit Wasser oder einer beliebigen Lösung behandeln, so geht von dem Salze so viel in Lösung, bis das Product seiner beiden Ionen einen bei gegebener Temperatur ganz bestimmten Werth erlangt hat. Behandeln wir also z. B. Calomel einmal mit Wasser, wobei die Löslichkeit c_0 sei, ein zweites Mal mit einer Lösung von Chlorkalium, wobei die Löslichkeit c betragen möge, so wird

$$c_0^2 = c(c + m),$$

wenn m die Menge der Chlorionen bezeichnet, die in der Lösung von Chlorkalium enthalten sind. Beachten wir nun aber, dafs m im Vergleich zu c aufserordentlich grofs ist, so dafs wir diese letztere Gröfse im Vergleich zur ersteren vernachlässigen können, so wird einfach

$$c = \frac{c_0^2}{m}$$

und wir finden für die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Lösung den Ausdruck

$$E = RT\,ln\,\frac{C}{m},$$

worin C eine Constante ist. Dieser Ausdruck stimmt mit dem von Nernst auf Grund allgemeinerer Betrachtungen gegebenen überein.

Zur Prüfung der obigen Formel untersuchte Goodwin zunächst umkehrbare Elektroden zweiter Gattung, bei denen die

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 4, 372.

Löslichkeit des Depolarisators nicht (wie bei der Calomelelektrode) so überaus gering war, dafs sie direct kaum zu bestimmen ist. Solche Elektroden waren Thalliumamalgam mit Thalliumchlorür und Silber mit Silberbromat. In diesen Fällen liefs sich die Theorie direct prüfen, weil c_0 direct bestimmt werden konnte. Zwischen den beobachteten und berechneten Werthen der elektromotorischen Kraft ergeben sich kleine, aber die Beobachtungsfehler übersteigende Differenzen, die Verfasser eingehend vom Standpunkte der Theorie des Gesetzes der Massenwirkung beleuchtet und deren Aufklärung für die elektrolytische Dissociationstheorie von grofser Wichtigkeit werden dürfte. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch aber ist immerhin gut genug, dafs man mit Hülfe einer Messung der elektromotorischen Kraft die Löslichkeiten von Salzen ermitteln kann, die viel zu klein sind, als dafs sie analytisch zu bestimmen wären. So ergab sich z. B. die Löslichkeit des Jodsilbers bei 25^0 zu $0,97 \times 10^{-8}$, d. h. eine gesättigte Lösung dieses Salzes enthält in $10^8 = 100$ Millionen Litern 0,97 g-Mol. ($= 0,97 \times 235$ g) von Jodsilber.

Wenn eine Platinelektrode mit Wasserstoff beladen wird, so besitzt sie der Lösung eines Metallsalzes gegenüber ein gewisses Potential; taucht man in die gleiche Lösung eine Elektrode, gebildet aus dem Metalle des in der Lösung befindlichen Salzes, so wird entweder der Strom in der Lösung vom Metall zum Platin oder umgekehrt fliefsen; im ersten Falle geht das Metall in Lösung und zersetzt das Wasser, um Wasserstoff zu entwickeln; im zweiten reducirt umgekehrt der Wasserstoff das betreffende Metall aus seiner Lösung. Messungen der elektromotorischen Kraft lassen also entscheiden, ob ein Metall ein Wasser zersetzendes ist oder nicht. Diese Frage hat B. Neumann[1]) eingehend in einer Untersuchung über das Potential des Wasserstoffs und einiger Metalle discutirt.

Um die directe Abscheidung eines Metalles aus der Lösung zu bewirken, taucht man ein platinirtes Platinblech theilweise in die Lösung ein, die sich unter einer Atmosphäre von Wasserstoff befindet; der vom Platinschwarz absorbirte Wasserstoff vermag dann in die Lösung als Ion überzutreten und gleichzeitig die äquivalente Menge der in Lösung befindlichen Metallionen abzuscheiden, vorausgesetzt natürlich, dafs die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs gröfser ist, als die des betreffenden Metalles. Neumann fand so, dafs durch Wasserstoff sich Lösungen der Salze von

Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, Palladium, Arsen, Antimon, Wismuth,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 193.

nicht aber solche von

Zink, Zinn, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium, Blei, Magnesium, Aluminium

reduciren lassen.

Dies findet sich in der That in völliger Uebereinstimmung mit den Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte, für die Neumann folgende Tabelle giebt (die absolute Potentialdifferenz einer Calomelelektrode gegen die Lösung zu 0,560 Volt angenommen).

Absolute Potentiale einiger Metalle in Normallösungen ihrer Salze.

Metall	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Magnesium	+ 1,239	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Aluminium	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	—
Mangan	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	—
Zink	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Cadmium	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	—
Thallium	+ 0,114	+ 0,151	+ 0,112	—
Eisen	+ 0,093	+ 0,087	—	—
Kobalt	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Nickel	— 0,022	— 0,020	— 0,060	—
Blei	—	— 0,095	— 0,115	— 0,079
Zinn	—	— 0,085	—	—
Wasserstoff	— 0,238	— 0,249	—	— 0,150
Wismuth	— 0,490	— 0,315	— 0,500	—
Arsen	—	— 0,550	—	—
Antimon	—	— 0,376	—	—
Kupfer	— 0,515	—	— 0,615	— 0,580
Quecksilber	— 0,980	—	— 1,028	—
Silber	— 0,974	—	— 1,055	— 0,991
Palladium	—	— 1,066	—	—
Platin	—	— 1,140	—	—
Gold	—	— 1,356	—	—

Ueber Gasketten, und zwar speciell über ihre Wirkungsweise vom Standpunkte der neueren Theorie der galvanischen Stromerzeugung, handelt eine Untersuchung von F. Smale[1]), die sich

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 577.

eng an vorstehend erwähnte Arbeit anschliefst. Betrachten wir etwa eine nach dem Schema

Platin | Wasserstoff | Elektrolyt | Chlor | Platin

zusammengesetzte Kette, so wirkt an der Berührungsstelle der einen Elektrode mit der Lösung eine elektromotorische Kraft

$$\varepsilon_1 = 0{,}0574 \log \frac{P_1}{p_1},$$

worin P_1 die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs und p_1 den osmotischen Druck der Wasserstoffionen im Elektrolyten bezeichnet. In ähnlicher Weise wirkt an der zweiten Elektrode eine Kraft

$$\varepsilon_2 = -\, 0{,}0574 \log \frac{P_2}{p_2},$$

worin P_2 die elektrolytische Lösungstension des Chlors und p_2 den osmotischen Druck der Chlorionen bezeichnet. Das Minuszeichen im zweiten Falle rührt daher, dafs Chlor im Gegensatze zum Wasserstoff negativ geladene Ionen in die Lösung entsendet[1]).

Die Gesammtkraft der Kette beträgt mithin

$$E = 0{,}0574 \log \frac{P_1 P_2}{p_1 p_2},$$

ändert sich also im Allgemeinen mit der Beschaffenheit des Elektrolyten.

Einen besonderen Fall bildet die Wasserstoff-Sauerstoff-Kette; die Ionen, die an den beiden Elektroden in Lösung gehen, sind hier nämlich die Bestandtheile des Wassers, das Wasserstoffion und das Hydroxylion. Da nun aber in jeder verdünnten wässerigen Lösung das Product der Concentrationen dieser Ionen constant ist, so gilt dasselbe von $p_1 p_2$, d. h. die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette ist von der Natur des Elektrolyten unabhängig.

Bei Prüfung dieser Theorie erweisen sich mit Platinschwarz überzogene Elektroden von Platin am zweckmäfsigsten, weil sie sich am wenigsten polarisiren; die gleichen Werthe geben mit Palladiumschwarz überzogene Elektroden von Palladium. Durch eine grofse Zahl Messungen setzte Smale die Richtigkeit der obigen Auffassung der Gasketten aufser Zweifel.

Für die Abhängigkeit der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette von der Temperatur findet Smale

$$E = 1{,}090 - 0{,}00142\, t,$$

---

[1]) In der Originalarbeit fehlt das Minuszeichen, wodurch einige kleine Irrthümer entstanden sind, die im Einverständnifs mit dem Verfasser in obiger Darstellung beseitigt sind.

welche Formel für das Intervall zwischen 0 und 70° geprüft wurde. Wendet man auf die Gaskette das Gesetz von Gibbs und Helmholtz an:

$$E - Q = P\frac{dE}{dT},$$

worin Q die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bei constantem Volumen und T die absolute Temperatur bedeutet, so ist zu setzen für 20°

$$E = 1{,}062 \text{ Volt}, \quad Q = 34200 \text{ g-cal.} = \frac{34200}{23040} = 1{,}487 \text{ Volt}$$

und somit

$$E - Q = -0{,}425 \text{ Volt},$$

während sich für

$$T\frac{dE}{dT} = -293 \times 0{,}00142 = -0{,}416 \text{ Volt}$$

berechnet. Diese Uebereinstimmung ist sehr bemerkenswerth.

Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten hat V. Rothmund[1]) zu messen gesucht. Es wurden Quecksilber, sowie eine Anzahl flüssiger Amalgame im Capillarelektrometer polarisirt, bis das Maximum der Oberflächenspannung erreicht war; im Sinne der Theorie von Helmholtz besitzt das Metall gegen die Flüssigkeit im obigen Punkte keine Potentialdifferenz. Das Maximum der Oberflächenspannung wurde aus der Steighöhe des Capillarelektrometers manometrisch nach dem Lippmann'schen Verfahren gemessen, und zwar diente, um die Messung empfindlicher zu machen, hierzu ein offenes Paraffinmanometer; aufserdem wurden zu beiden Seiten des Maximums eine gröfsere Anzahl Bestimmungen ausgeführt und der gesuchte Werth der elektromotorischen Kraft graphisch interpolirt. Es ergaben sich so folgende Werthe (die sich unübersichtlich in der Abhandlung zerstreut vorfinden; eine Zusammenstellung seiner Messungen giebt Verfasser leider nicht):

Elektrode:	Potentialdifferenz:
Hg in Normal-H_2SO_4	+ 0,926 Volt
Hg in Normal-HCl	+ 0,560 „
Bleiamalgam in Normal-H_2SO_4 . . .	+ 0,008 „
Wismuthamalgam in Normal-H_2SO_4 .	+ 0,478 „
Zinnamalgam in Normal-HCl	+ 0,080 „
Kupferamalgam in Normal-H_2SO_4 . .	+ 0,445 „
Cadmiumamalgam in Normal-H_2SO_4 .	— 0,079 „
Zinkamalgam in Normal-H_2SO_4 . . .	— 0,587 „
Thalliumamalgam in Normal-HCl . .	— 0,089 „

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 1.

Das + Zeichen deutet an, dafs das Material sich positiv gegen die Lösüng lädt. Verfasser hat sodann folgende galvanische Combination untersucht:

Combination:	Elektromotorische Kraft beobachtet:	berechnet:
Hg | HCl | H_2SO_4 | Hg	0,369	0,366
Bi-Am | H_2SO_4 | Hg	0,437	0,448
Sn-Am | HCl | Hg	0,534	0,480
Cu-Am | H_2SO_4 | Hg	0,458	0,481
Cd-Am | H_2SO_4 | Hg	1,090	1,005
Zn-Am | H_2SO_4 | Hg	1,472	1,513
Tl-Am | HCl | Hg	0,652	0,471

Die in vorstehender Tabelle unter berechnet angeführten Zahlen sind aus Summation der oben angegebenen, direct ermittelten Potentialdifferenzen erhalten. Im Allgemeinen findet man gute Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung; Rothmund schliefst daraus, dafs an der Berührungsstelle der beiden Metalle in den Combinationen der letzten Tabelle keine in Betracht kommenden Potentialdifferenzen vorhanden sind.

Dieses Resultat würde deshalb von aufserordentlicher Bedeutung sein, weil die Frage, ob bei der Berührung von zwei Metallen, z. B. Kupfer und Zink, eine Potentialdifferenz sich ausbildet oder nicht, bekanntlich immer noch als nicht sicher entschieden anzusehen war. Wenn nun wirklich, wie Rothmund aus seinen Versuchen schliefst, zwischen Zinkamalgam und Kupferamalgam keine elektromotorische Kraft wirkt, so wird sie zwischen den beiden Metallen wahrscheinlich ebenfalls fehlen und der berühmte Fundamentalversuch von Volta würde auf ganz secundäre Wirkungen (Feuchtigkeit u. dergl.) zurückzuführen sein.

Obwohl bei dem heutigen Stande der Elektrochemie dieser Schlufs an sich mancherlei Wahrscheinlichkeit für sich besitzt, so mufs Referent doch betonen, dafs die Versuche Rothmund's zu diesem Schlufs nicht berechtigen. Um z. B. Zinkamalgam in normaler Schwefelsäurelösung so zu polarisiren, dafs es keine Potentialdifferenz gegen die Lösung mehr aufweist, müfste nach der Formel

$$E = \frac{0{,}056}{2} \log \frac{P}{p}$$

p, der osmotische Druck der Zinkionen, gleich P gemacht werden, d. h. auf einen Betrag von der Gröfsenordnung $10^{\frac{0{,}58\,d}{0{,}028}} = 10^{21}$ Atmosphären gebracht werden, wenn wir den Druck der Zinkionen in der benutzten H_2SO_4-Lösung auf 1 Atm. schätzen, wobei wir sicherlich nicht weit fehlgreifen. Da derartige ungeheure Concentrationen von Zinkionen aber einfach unrealisirbar sind, so ent-

halten die Zahlen Rothmund's bedenkliche Widersprüche[1]), so dafs ihnen Beweiskraft abgesprochen werden mufs.

In einer unter dem Titel „Lösungstension von Metallen" von H. C. Jones[2]) veröffentlichten Arbeit werden einige Versuche über Ketten mitgetheilt, die nach dem Schema
Ag | $AgNO_3$ in Lösungsmittel I | $AgNO_3$ in Lösungsmittel II | Ag
combinirt waren; als Lösungsmittel dienten Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Aceton. Die beobachteten Kräfte wuchsen mit der Verdünnung des gelösten Silbersalzes und stiegen bei der Combination Wasser-Aceton bis zu 0,18 Volt. Die von verschiedenen Lösungsmitteln umgebenen Silberelektroden gehorchten nicht einer Spannungsreihe, woraus folgt, dafs zwischen zwei Lösungen des gleichen Salzes in zwei verschiedenen Lösungsmitteln merkliche Potentialdifferenzen vorhanden sind. Aufserdem ist höchstwahrscheinlich die Lösungstension des Silbers in anderen Lösungsmitteln kleiner als in Wasser, so dafs die bei obigen Combinationen wirkenden Kräfte sicherlich zum Theil an den Berührungsflächen der Elektroden mit den beiden Lösungsmitteln ihren Sitz haben.

Ueber den gleichen Gegenstand, nämlich über die Potentialdifferenz zwischen alkoholischen und wässerigen Lösungen eines und desselben Salzes handelt eine Untersuchung von A. Campetti[2]), die einige Zeit vor der soeben besprochenen Arbeit erschienen ist. Verfasser versuchte nach der Methode der Tropfelelektroden die gesuchten Potentialdifferenzen zu bestimmen und fand sie, je nach der Natur des Salzes, zwischen 0,02 und 0,29 Volt liegend. Da aber bekanntlich die Tropfelektroden bei der Untersuchung der zwischen verschiedenen wässerigen Lösungen wirkenden Potentialdifferenzen total fehlerhafte Resultate gegeben haben, so dürften auch die hier gewonnenen Daten nicht für unbedingt zuverlässig anzusehen sein.

Das Minimum der elektromotorischen Kraft, die zur Elektrolyse gelöster Alkalisalze nöthig ist, hat C. Nourrisson[3]) bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

	Chloride	Bromide	Jodide	Sulfate	Nitrate	Chlorate
Kalium . . .	1,97	1,74	1,15	2,40	2,32	2,45 Volt
Natrium . . .	2,10	1,71	1,19	2,40	2,36	2,42 „
Lithium . . .	2,01	—	—	2,43	2,45	— „
Calcium . . .	1,95	1,71	1,16	—	2,28	— „
Baryum . . .	1,94	1,72	1,17	—	2,37	2,48 „
Ammonium .	1,83	1,46	—	2,29	—	— „
Berechnet .	2,02	1,75	1,16	2,15	2,07	2,07 „

[1]) Wahrscheinlich wurde bei der Polarisation des Zinkamalgams das Zink einfach aufgelöst, bis eine Oberfläche von reinem Quecksilber gebildet war. — [2]) Turiner Akademiebericht vom 3. Decbr. 1893. — [3]) Compt. rend. 118, 189.

Die in der letzten Horizontalcolumne verzeichneten Zahlen hat Verfasser aus den thermochemischen Daten in folgender Weise berechnet. Bei der Elektrolyse von $NaCl$ z. B. hat man

$NaCl = Na + Cl$	— 96,4	Cal.
$H_2O = H_2 + O$	— 68,4	„
$Na + O + H + aq. = NaOHaq.$	+ 111,8	„
Bildung von Sauerstoff-Chlorverbindungen	+ 6	„
Summa	47	Cal.

Daraus berechnet sich $\frac{47}{23,2} = 2,02$ Volt.

Für Na_2SO_4 findet man

Zerlegung von H_2O	68,4
Neutralisation der H_2SO_4	31,4
Summa	99,8

also pro Aequivalent $\frac{99,8}{2} = 49,9$, woraus die Polarisation sich zu $\frac{49,9}{23,2} = 2,15$ Volt berechnet.

Bei den Oxysalzen ergiebt die thermochemische Berechnung nahe gleiche Werthe, ebenso für die Salze eines und desselben Haloids. Die gefundenen Zahlen entsprechen in der That annähernd obigen Forderungen.

In einer Bemerkung hierzu weist F. Oettel[1]) darauf hin, dafs die Einwirkung von Chlor auf Sauerstoff ein secundärer Procefs sei und deshalb die Stromarbeit nicht beeinflusse. Er berechnet so für die Elektrolyse von Chlornatriumlösung 2,30 Volt, welcher Werth thatsächlich von ihm beobachtet wurde. — M. Le Blanc[2]) macht gegenüber Nourrisson auf seine früheren Untersuchungen aufmerksam (vergl. dieses Jahrb. 1893, S. 40), in denen er bereits die Existenz eines bestimmten Grenzwerthes der elektromotorischen Kraft nachgewiesen hatte, der zur Erzielung einer sichtbaren Elektrolyse überschritten werden mufs. In einer Bemerkung zur vorstehenden Notiz weist Berthelot[3]) darauf hin, dafs er bereits im Jahre 1882 die Existenz eines bestimmten Zersetzungspunktes nachgewiesen und für verschiedene Elektrolyte experimentell bestimmt habe. Auch habe damals Verfasser bereits eine Theorie vom thermochemischen Standpunkte aus entwickelt, wonach in denjenigen Fällen, in denen an der Anode Sauerstoff und an der Kathode Wasserstoff erscheint, die elektrische Arbeit gleich der Neutralisationswärme der in den betreffenden Elektrolyten enthaltenen Säuren und Basis ist, vermehrt um die Verbrennungswärme des Knallgases. Erscheint, wie bei der Elektrolyse des

---

[1]) Chem.-Ztg. **18**, 69. — [2]) Compt. rend. **118**, 411. — [3]) Ibid. **118**, 412.

Chlornatriums, an der Anode Chlor und an der Kathode Wasserstoff, so sind die zur Berechnung der elektromotorischen Kraft gegebenen thermochemischen Daten aus der Neutralisationswärme des Natrons und der Salzsäure und aus der Bildungswärme der Salzsäure gegeben. Berthelot betont, dafs seine auf die Thermochemie gegründeten Rechnungen unabhängig von jeder speciellen Hypothese seien, und dafs es sich hier um eine erfahrungsgemäfs festgestellte Beziehung zwischen elektrochemischen und thermochemischen Daten handle; er hält also daran fest, dafs die Wärmetönung einer Zersetzung gleich sei der elektromotorischen Arbeit des elektrolysirenden Stromes. — In einer weiteren Notiz bezweifelt Le Blanc[1]) die Richtigkeit der Berthelot'schen Rechnungsweise, weil die bei der Neutralisation entwickelte Wärme nicht elektromotorisch wirksam sei. Ferner variirt die zur Zersetzung erforderliche elektromotorische Kraft mit der Concentration des betreffenden Elektrolyten, während die benutzten thermochemischen Daten von der Concentration unabhängig sind; auch hängt der Zersetzungspunkt von der Natur der Elektroden ab, auch wenn sie aus unangreifbarem Material gefertigt sind, während die thermochemischen Daten dieselben bleiben. Aus allem diesem schliefst Le Blanc, dafs die thermochemische Berechnungsweise der galvanischen Polarisation ganz willkürlich ist. Hiergegen legt wiederum Berthelot[2]) entschiedene Verwahrung ein; denn es sei eben Thatsache, dafs die thermochemische Rechnungsweise mit der Erfahrung überraschend gut stimmende Zahlen gäbe, und es sei ausgeschlossen, dafs dies blofs auf Zufälligkeiten beruhe.

In letzterem Punkte hat Berthelot zweifellos recht und es ist offenbar in der neueren elektrochemischen Theorie noch eine Lücke vorhanden, weil sie von obiger Uebereinstimmung keine Rechenschaft zu geben vermag.

Ueber die Condensation von elektrolysirten Gasen an porösen Körpern und besonders an Metallen der Platingruppe handelt eine interessante Notiz von L. Cailletet und E. Collardeau[3]), in der gleichzeitig eine Anwendung auf Gasketten und Accumulatoren unter hohem Drucke gemacht wird. Kleine Säckchen von Seide wurden mit etwa 6 g Platinmohr beschickt und mit einem eingesteckten Platindrahte versehen in verdünnte Schwefelsäure getaucht. Nach vollzogener Elektrolyse sättigen sich beide Elektroden mit Wasserstoff und Sauerstoff, so dafs sie nach Oeffnung des polarisirenden Stromes merkliche Elektricitätsmengen zu liefern im Stande sind. In einem Kreise von zwei Ohm geschlossen sinkt jedoch die Spannung sehr rasch von 1,8 Volt auf 0. Operirt man indessen mit stärkeren

[1]) Compt. rend. **118**, 702. — [2]) Ibid. **118**, 707. — [3]) Ibid. **119**, 830.

Drucken, so wird die Capacität dieser Wasserstoff-Sauerstoff-Accumulatoren sehr viel gröfser und die elektromotorische Kraft bleibt einige Zeit constant 1 Volt. Pro Kilogramm Platinmohr würde sie bei einem Drucke von 580 Atmosphären 56 Ampèrestunden betragen. Es ist vortheilhaft, am negativen Pole die dreifache Menge Platinmohr zu nehmen, als am positiven. Die Verfasser haben 95 bis 98 Proc. der hineingeschickten Elektricitätsmenge unter günstigen Umständen zurückerhalten (wie viel sie von der hineingesandten elektrischen Energie zurückerhalten haben, geben sie nicht an). Iridium giebt analoge Resultate; Ruthenium wird schwach angegriffen. Palladiumelektroden besitzen, selbst bei sehr starken Drucken, nur äufserst geringe Capacität. Wendet man jedoch Palladiummohr an, so wird die Capacität drei- bis viermal gröfser, als bei Anwendung von Platinmohr; bei einem Drucke von 600 Atmosphären erhält man eine Capacität von 76 Ampèrestunden pro Kilogramm. Fein zertheiltes Gold liefert ebenfalls merkliche Capacitäten. Zinn, Nickel, Kobalt, Kohlenstoff verändern sich chemisch, und die Anwendung starker Drucke erweist sich als wirkungslos. — In einer Bemerkung hierzu erinnert Berthelot[1]) daran, dafs Platin, Palladium und analoge Metalle mit Wasserstoff und Sauerstoff wohldefinirte chemische Verbindungen bilden. Diese Verbindungen, nicht eine Occlusion gelöster Gase, bedingen die Capacität obiger neuer Accumulatoren.

---

[1]) Compt. rend. 119, 834.

Anorganische Chemie.

Von

Karl Seubert.

Die Berichterstattung über das Gebiet der anorganischen Chemie ist im verflossenen Jahre in andere Hände übergegangen. Professor Gerhard Krüfs ist zu Anfang des Sommers, um seine Zeit der von ihm herausgegebenen Zeitschrift mehr als seither widmen zu können, von der ihm liebgewordenen Mitarbeit am Jahrbuch zurückgetreten und es wurde auf seinen Vorschlag der jetzige Berichterstatter damit betraut. Leider erwächst demselben die traurige Pflicht, an der Spitze seines Berichtes des Vorgängers und Freundes als eines Dahingeschiedenen zu gedenken. Am 3. Februar 1895 starb zu München nach längerem Leiden Gerhard Krüfs im Alter von nur 35 Jahren. Seine Wissenschaft wie seine Freunde trauern mit Recht um den Dahingegangenen. Ermifst man die kurze Spanne Zeit, die ihm zu eigenem wissenschaftlichen Wirken vergönnt war, so erscheint es geradezu erstaunlich, wie er sie genützt hat. Auf dem engeren Gebiete der anorganischen Chemie, wie in den anderen Zweigen unserer Wissenschaft begegnen wir ihm als selbständigem Forscher. Die Chemie der seltenen Erden, wie jene einer Reihe von Schwermetallen, wie Gold, Nickel, Kobalt, Molybdän, verdankt ihm eine Reihe werthvoller Untersuchungen. Die Arbeiten über die Absorptionsspectren der seltenen Erden führten ihn auf das Gebiet der Spectralanalyse, die er namentlich nach der quantitativen Seite hin ausbaute und förderte. Auch literarisch war Krüfs vielfach thätig. Ein Werk von ihm über „Specielle Methoden der Analyse“ erfuhr schon bald nach dem Erscheinen die zweite Auflage. Einen weit über die Grenzen unseres Vaterlandes hinaus bekannten Namen aber hat sich Krüfs durch die Begründung seiner „Zeitschrift für anorganische Chemie“ gemacht. Mag man auch mit Recht in gewisser Hinsicht die auch in unserer Wissenschaft zunehmende Specialisirung beklagen, so bleibt sie doch eine Thatsache, mit

welcher gerechnet werden mufs, und der sich die anderen Zweige der Chemie ebenfalls anbequemt haben. Wie die physikalische, analytische, angewandte, physiologische Chemie mufste auch die anorganische Chemie ihre eigene Zeitschrift erhalten, theils weil die älteren Journale mehr und mehr die Domäne der mächtig ins Breite sich entfaltenden organischen Chemie wurden, theils aber auch, um die in den verschiedenen ausländischen Organen zerstreuten Arbeiten aus unserem Gebiete zu sammeln. Möge das weitere Gedeihen dieser seiner Schöpfung das Andenken von Gerhard Krüfs in seiner Wissenschaft lebendig erhalten, wie es dem liebenswürdigen Menschen bei seinen Freunden und Collegen gesichert bleibt!

Noch manches andere Opfer hat der Tod aus den Reihen unserer auf dem Gebiete der anorganischen Chemie hervorragend thätigen Fachgenossen gefordert.

Am 15. April 1894 starb zu Genf hochbetagt Jean Charles de Marignac, geboren daselbst am 24. April 1817. Die Anzahl seiner Arbeiten ist eine aufserordentlich grofse, ihre Bedeutung nicht minder. Die Chemie der seltenen Erden, der Fluorverbindungen, der selteneren Metalle, verdankt ihm wichtige Fortschritte, ebenso die Lehre des Isomorphismus. Namentlich aber war Marignac auf dem Gebiete der Atomgewichte nicht nur als Schriftsteller, sondern auch als Experimentator mit Erfolg thätig und seine Atomgewichtsbestimmungen können heute noch als musterhaft gelten.

Am 5. August kam von Zürich die Nachricht, dafs Karl Heumann, nur 44 Jahre alt, gestorben sei. Von seinen Arbeiten auf anorganischem Gebiete sind namentlich die Untersuchungen über Ultramarin und über die leuchtenden Flammen zu nennen; seine „Anleitung zum Experimentiren in den Vorlesungen" hat ebenfalls verdiente Anerkennung gefunden.

Auch dem am 13. Juli zu Berlin verstorbenen Rudolf Weber (geboren 15. Juni 1829) verdankt unsere Wissenschaft zahlreiche Arbeiten, vorzugsweise aus der Stickstoff- und Schwefelgruppe.

Die Namen von Edmond Frémy (geboren zu Versailles 28. Februar 1814, gestorben zu Paris 3. Februar 1894) und von Josiah Parsons Cooke (gestorben 3. September 1894, 67 Jahre alt, Professor zu Cambridge, Mass. U. S. A.) rufen die Erinnerung an so manchen werthvollen wissenschaftlichen Beitrag aus ihrer Hand, theilweise lang vergangener Zeit angehörend, wieder wach.

Ein Nachruf ist Cooke von seinem Schüler und Mitarbeiter Th. W. Richards [1]) gewidmet worden.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 447.

Literatur. Unter den literarischen Erscheinungen des Berichtsjahres ist hier vor Allem die Vollendung des Handbuches der anorganischen Chemie von O. Dammer[1]) zu erwähnen. In vier stattlichen Bänden (drei Bände, wovon jedoch der zweite in zwei Abtheilungen) liegt dasselbe jetzt vor und man mufs anerkennen, dafs es die vom Herausgeber gestellte Aufgabe, ein Werk zu sein, welches die auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sicher bekannten Erscheinungen und Thatsachen enthält und so ein vollständiges Bild des gegenwärtigen Standes der anorganischen Chemie darbietet, auch gelöst hat, und zwar in einer Weise, die alles Lob verdient. Die vielfache Bezugnahme auf das Buch in den neueren Abhandlungen spricht für die rege Benutzung desselben durch die Fachgenossen und beweist, dafs ein Bedürfnifs nach Sammlung und Sichtung des auch auf unserem Gebiete reichlich vorhandenen Materials vorlag.

Von gröfseren Lehrbüchern erscheint Roscoe-Schorlemmer's „Lehrbuch der anorganischen Chemie" in neuer, dritter Auflage[2]), ebenso das „Kurze Lehrbuch" der gleichen Verfasser in zehnter Auflage[3]). Als Mitarbeiter Sir H. E. Roscoe's ist nach Schorlemmer's Tod A. Classen in Aachen eingetreten.

Auf speciell analytischem Gebiete sind zu erwähnen Neuauflagen von Fresenius' Qualitativer Analyse[4]) und Medicus' Anleitung zur qualitativen Analyse[5]).

Unter die Neuheiten zählt eine „Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse" von C. Friedheim[6]), obschon sie auch als achte Auflage des Rammelsberg'schen Leitfadens bezeichnet ist; die Umgestaltung des letzteren zu einem Lehrbuche der qualitativen Analyse ist eine so durchgreifende, dafs das Werk als neu betrachtet werden kann.

Von fremdsprachlichen Werken sei hier ein ausführliches Lehrbuch der qualitativen und quantitativen anorganischen Analyse von L. L. de Koninck[7]) genannt. Eine analytische Monographie bietet Val. v. Klecki[8]) in seiner „Analytischen Chemie des Vanadins".

Eine hervorragende Neuheit auf diesem Gebiete aber bildet eine Schrift W. Ostwald's[9]) über „die wissenschaftlichen

[1]) Unter Mitwirkung von Benedict, Gadebusch, Haitinger, Lorenz, Nernst, Philipp, Schellbach, v. Sommaruga, Stavenhagen und Zeisel. Verlag von F. Enke-Stuttgart. (Vgl. Jahrb. 2, 51 und 3, 45.) — [2]) Vieweg u. Sohn, Braunschweig. Erste Abtheilung. — [3]) Vieweg u. Sohn, Braunschweig. — [4]) Vieweg u. Sohn, Braunschweig. 16. Aufl. — [5]) Laupp-Tübingen. 6. u. 7. Aufl. — [6]) Carl Habel-Berlin. — [7]) Traité de Chimie analytique minérale qualitative et quantitative. M. Nierstrasz-Lüttich. — [8]) Verlag von Leop. Voss-Hamburg. — [9]) Verlag von W. Engelmann-Leipzig.

Grundlagen der analytischen Chemie". Die darin gegebene Beleuchtung der wohlbekannten Erscheinungen der analytischen Reactionen vom Standpunkte der neuen Hypothesen und Theorien aus, wird mit grofsem Interesse auch von solchen gelesen werden, die eine wissenschaftliche Behandlung und Betrachtungsweise der analytischen Chemie auch schon früher für möglich hielten. Das Bedenken, dafs die neueren Ansichten über Dissociation und dergleichen sich für den Unterricht in der analytischen Chemie, der in den jüngeren Semestern dem Studirenden ertheilt zu werden pflegt, nicht eignen, hat dem Referenten auch Ostwald's „elementare Darstellung" nicht zu beseitigen vermocht.

Von geschichtlichen Werken ist E. v. Meyer's [1]) „Geschichte der Chemie" in zweiter Auflage erschienen. Auch sei hier eine Abhandlung von Berthelot [2]) über die Classificationen und chemischen Symbole des Mittelalters erwähnt.

Elemente. — Atomgewichte.

Das gröfste Aufsehen, auch aufserhalb des Kreises unserer Fachgenossen, hat unter allen Erscheinungen des abgelaufenen Jahres auf dem Gebiete der anorganischen Chemie wohl die Mittheilung von Lord Rayleigh und W. Ramsay [3]) auf der Zusammenkunft der British Association zu Oxford hervorgerufen, dafs in der atmosphärischen Luft ein neues, vermuthlich elementares Gas enthalten sei.

Veranlassung zu der Untersuchung gab die von Lord Rayleigh [4]) gemachte Wahrnehmung, dafs der aus atmosphärischer Luft abgeschiedene Stickstoff stets etwas schwerer war, als der aus seinen chemischen Verbindungen erhaltene. Zur Isolirung des neuen Gases wurde der Stickstoff der atmosphärischen Luft entweder durch Mischen derselben mit Sauerstoff und Durchschlagenlassen elektrischer Funken in Stickstoffsäuren übergeführt und diese durch Kalilauge absorbirt, oder besser wurde er durch Ueberleiten über erhitztes Magnesium als Magnesiumnitrid gebunden. Der Ueberschufs an Sauerstoff wurde mittelst alkalischer Pyrogallollösung weggenommen.

In beiden Fällen hinterblieb das neue, chemisch äufserst indifferente Gas [5]). Die Dichte ergab sich zu 18,9 bis 20, bezogen auf jene des Wasserstoffs = 1. Das Funkenspectrum erwies sich als eigenthümlich, von dem des Stickstoffs verschieden und er-

---

[1]) Veit u. Co.-Leipzig. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 828. — [3]) Chem. News 70, 87. — [4]) Chem. News 69, 231. — [5]) Dasselbe hat inzwischen von seinen Entdeckern den Namen „Argon" (von ἀν und ἔργον) erhalten.

innerte etwas an jene der Metalle. Das hohe Ansehen, in welchem die beiden Entdecker als Forscher mit Recht stehen, läſst das Vorliegen eines Irrthums kaum annehmen.

Dagegen macht Dewar geltend, daſs ein solches Gas aller Wahrscheinlichkeit nach einen höheren Siedepunkt als der Stickstoff und der Sauerstoff haben müsse und sich demnach, zumal wenn seine Menge, wie angegeben, etwa 1 Proc. beträgt, bei der Verdampfung flüssiger Luft unter den letzten Antheilen finden müſste. Es sei ihm aber stets nur der Nachweis von NO, CO_2 und anderen geringen Beimengungen gelungen. Er wirft die Frage auf, ob nicht vielleicht eine polymere Modification des Stickstoffs, N_3, vorliege. Dieselbe müſste eine Gasdichte von 21 ($H = 1$) haben und würde auch voraussichtlich inactiver sein, als der gewöhnliche Stickstoff, wie ja auch der rothe Phosphor dem gewöhnlichen gegenüber dieses Verhältniſs zeigt. Die Bildung dieses neuen, polymeren Stickstoffs erfolgt dann wohl erst während der und durch die Versuche zu seiner Isolirung, denn es sind ähnliche Bedingungen, unter denen sich die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon, von weiſsem Phosphor in rothen vollzieht.

Dem sei hier noch angefügt, daſs das Atomgewicht 21 das neue Element zwischen $F = 19$ und $Na = 23$, also in die achte Familie (Eisengruppe, Platinmetalle) verweisen würde, wo ein solches kaum zu erwarten ist.

Noch über ein zweites neues Element liegt ein kurzer Bericht vor. Dasselbe wurde von R. S. Bayer[1]) im französischen rothen Bauxit gefunden, doch gestattete die Spärlichkeit des Materials (aus 1 Million Kilogramm Bauxit wurden 2 g des Ammoniaksalzes erhalten!) keine quantitativen Versuche, aus den qualitativen läſst sich ein bestimmtes Bild noch nicht gewinnen.

Unter den Atomgewichtsbestimmungen steht das Verhältniſs der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff als die Grundlage für die Beziehung unserer Atomgewichte auf den Wasserstoff als Einheit im Vordergrunde des Interesses. Alle neueren Bestimmungen dieses Verhältnisses ergaben Werthe, die in engen Grenzen um die Zahl 15,88 für Sauerstoff liegen und somit erheblich niederer sind, als die seither gebrauchten 16 und 15,96[2]). In neuester Zeit hat jedoch J. Thomsen[3]) durch Bestimmung der Aequivalentgewichte von Ammoniak und Salzsäure das Verhältniſs

$$O : H = 16 : 1$$

gefunden. Freilich ist die benutzte Methode als indirecte mit einer gewissen rechnerischen Unsicherheit behaftet, wie L. Meyer

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11—12, 1155; Chem.-Ztg. 18, 671. — [2]) S. Jahrb. 1 (1891), 68; 3 (1893), 49. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 398.

und K. Seubert[1]) hervorheben, so dafs sie den directeren Bestimmungen gegenüber nicht entscheidend sein kann, doch sind neue experimentelle Untersuchungen unerläfslich, bevor die Frage als gelöst betrachtet werden darf.

Von Atomgewichtsbestimmungen sind ferner zu erwähnen diejenigen von Baryum, Wismuth, Mangan, Nickel, Kobalt, Palladium. Sie sollen bei den betreffenden Elementen näher besprochen werden.

Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente theilt J. Traube[2]) in flüchtigen Umrissen mit. Als Eintheilungsprincip wird neben dem Atomgewicht noch das Atomvolumen eingeführt; Elemente, die in verschiedenen Valenzstufen auftreten können, erscheinen an mehreren Stellen des Systems. Es läfst sich noch nicht erkennen, inwieweit hierbei die Einheitlichkeit des Systems gewahrt bleiben kann.

Allgemeines.

Von Gegenständen allgemeinerer Art, die im letzten Jahre eine weitere Bearbeitung erfahren haben, sei zunächst die Frage über den Einflufs der Feuchtigkeit auf chemische Umsetzungen erwähnt. H. Br. Baker[3]) theilt in Verfolgung seiner früheren Untersuchungen eine Reihe weiterer Beispiele von Reactionen mit, die durch den Ausschlufs von Feuchtigkeit aufgehoben oder doch stark verzögert werden. So verbindet sich in ganz trockenem Zustande Schwefeltrioxyd nicht mit Kalk, Salmiak läfst sich aus seinem Gemenge mit Kalk unzersetzt sublimiren, Wasserstoff und Chlor, oder Sauerstoff und Stickoxyd vereinigen sich auch im Sonnenlichte nicht, der Salmiak wird auch bei 350° noch nicht dissociirt u. A. m. Selbst unter dem Einflusse elektrischer Entladung verbinden sich trockene Gase eines Gemisches nicht, die dies im feuchten Zustande mit Lebhaftigkeit thun, aber sie orientiren sich nach den Polen hin. So sammelt sich aus einem Gemische von Ammoniak und Salzsäure am negativen Pole Ammoniak, am positiven Salzsäure, und in ähnlicher Weise trennen sich Gemische von Stickstoff und Sauerstoff, von Wasserstoff und Sauerstoff. Metallisches Kalium, Natrium und Lithium lassen sich nach W. Holt und W. Edg. Sims[4]) im trockenen Sauerstoffe unverändert destilliren, und auch die flüssige Legirung von Kalium und Natrium bleibt, wie G. St. Johnson[5]) fand, bei gewöhnlicher Temperatur im Sauerstoffe blank, und erst wenig unter Rothgluth

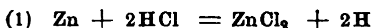
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2770. — [2]) Ibid. 27, 3179; Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 77. — [3]) Journ. Chem. Soc. 65, 611. — [4]) Ibid. 65, 432. — [5]) Chem. News 69, 20.

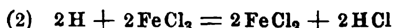
tritt die Verbrennung mit explosionsähnlicher Heftigkeit ein. Ebenso verbindet sich trockenes Kohlendioxyd nicht mit trockenem Ammoniak (R. E. Hughes und F. Soddy[1]).

Die Umwandlung von mechanischer in chemische Energie mittelst gleitenden Druckes hat M. Carey Lea[2]) zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht, die sich in manchen Punkten mit solchen von W. Spring[3]) berühren. Der Druck wurde ausgeübt durch Reiben im Mörser mit dem Pistill oder auch zuweilen einfach durch Drücken mit einem rund geschmolzenen Glasstabe auf Papier, das mit den betreffenden Stoffen getränkt war. Es lassen sich sowohl endothermische Reactionen ausführen, wie die Reduction von Edelmetallen aus ihren Salzen, als auch der Anstofs zu exothermischen geben.

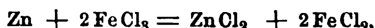
Gegen die Annahme eines besonderen Entstehungszustandes wendet sich L. Andrews[4]), indem er an einigen Beispielen zu zeigen unternimmt, wie Reactionen, zu deren Erklärung gewöhnlich der „Status nascendi" herangezogen wird, auch ohne die Existenz eines solchen verständlich erscheinen. So betrachtet er die Reaction


$$(1)\quad Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$$

und


$$(2)\quad 2H + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2HCl$$

als


$$Zn + 2FeCl_3 = ZnCl_2 + 2FeCl_2,$$

d. h. als directe Abgabe von Chlor seitens des Eisenchlorids an Zink.

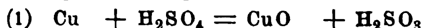
So geben statt der für die Darstellung des Schwefeldioxyds aus Kupfer und Schwefelsäure zuweilen gebrauchten Gleichungen


$$(1)\quad Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2$$

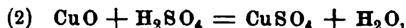
und


$$(2)\quad 2H + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2$$

zweifellos die fast allgemein angenommenen


$$(1)\quad Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2SO_3$$

und


$$(2)\quad CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O,$$

die richtige Darstellung des Vorganges, denn die erste Phase der Reaction besteht in der Bildung von Kupferoxyd durch Aufnahme von Sauerstoff seitens des Kupfers auf Kosten der Schwefelsäure, welche letztere dadurch primär zu schwefliger Säure reducirt wird. Andrews stützt diese Ansicht experimentell durch den Nachweis, dafs das Kupfer sich zunächst mit einer schwarzen Schicht von Oxyd überzieht, in welcher Hinsicht der Vorgang der Oxydation der Kohle durch heifse concentrirte Schwefelsäure analog erscheint.

---

[1]) Chem. News 69, 138. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 2 und 349. — [3]) Ibid. 6, 176. — [4]) Chem. News 70, 152.

Als weiteren Beweis für seine Anschauung betrachtet er die Thatsache, dafs die verschiedenen Metalle beim Lösen in Salpetersäure sehr verschiedene Reductionsproducte der letzteren geben, während dieselben gleichartig sein müfsten, wenn es sich in allen Fällen um die Wirkung von nascirendem Wasserstoff handelte, wogegen die Annahme einer directen, mehr oder minder vollständigen Sauerstoffübertragung seitens der Salpetersäure an das Metall die Verschiedenheit der Producte erklären würde. Jedenfalls sind aber noch typischere und zweifellosere Fälle von „Status nascens" in ihrem Verlaufe klar zu stellen, ehe das Urtheil des Verfassers, dafs die Annahme besonderer Fähigkeiten eines Elementes im Entstehungszustande unzulässig und überlebt sei, gerechtfertigt erscheint.

Victor Meyer, W. Riddle und Th. Lamb[1]) haben mit einem erheblich vergröfserten Luftthermometer aus Platin und nach einem verbesserten Verfahren die Schmelzpunkte einer Anzahl anorganischer Salze neu bestimmt. Es wurde gefunden:

NaCl	815,4°	KCl	800,0°	$CaCl_2$	806,4°
NaBr	757,7	KBr	722,0	$SrCl_2$	832,0
NaJ	661,4	KJ	684,7	$BaCl_2$	921,8
Na_2CO_3	849,2	RbJ	641,5	Na_2SO_4	863,2
K_2CO_3	878,6	CsJ	621,0	K_2SO_4	1078,0

Wie man sieht, zeigt in den Gruppen [KCl, KBr, KJ], [NaCl, NaBr, NaJ], [$CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$], [KJ, RbJ, CsJ] jeweils das in der Mitte stehende Salz einen Schmelzpunkt, der zwischen denen der Aufsenglieder liegt.

Neue Beobachtungen von H. Moissan[2]) über Schmelzung und Verflüchtigung in der Hitze des elektrischen Flammenbogens haben wiederum gezeigt, dass nur einige Boride, Silicide und namentlich Carbide der Metalle in diesem Sinne feuerbeständig sind. Vielleicht sind sie es, die jetzt noch auf den Gestirnen in hohen Temperaturen existiren und einst auch auf der Erde vorhanden waren. Von unseren Metallen widersteht wohl keines der Hitze des elektrischen Ofens: Cu, Ag, Pt, Al, Sn, Au, Mn, Fe, U wurden verflüchtigt.

Von den Nichtmetallen gilt das Gleiche: Silicium erwies sich als schmelzbar und flüchtig; Kohle wird in Graphit verwandelt und in geringen Mengen in einer sehr leichten, kastanienbraunen Modification verflüchtigt. Auch Kalk ist in beträchtlichem Mafse flüchtig und Magnesia läfst sich, wenn auch viel schwieriger, destilliren.

Eine eigenthümliche Wahrnehmung, die wohl noch sicherer Beweise bedarf, machte G. H. Bailey[3]), dahin gehend, dafs sich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3129; vergl. auch Jahrb. d. Chem. 3, 50. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 822. — [3]) Journ. Chem. Soc. 65, 445.

Alkalichloride beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösungen selbst unter Siedehitze in merkbarer Menge verflüchtigen.

Ueber das Verhalten von Oxyden in höheren Temperaturen und die Beziehung ihrer Beständigkeit zu der Stellung im System liegen Betrachtungen von G. H. Bailey[1]) und von A. A. Read[2]) vor; über die Einschliefsungen von Gasen durch Metalloxyde Mittheilungen von Th. W. Richards und E. F. Rogers[3]).

Als Material zur Kenntnifs des Lösungsvorganges hat H. Arctowski[4]) die Löslichkeit einiger Körper, wie namentlich der Quecksilberhalogenide und des Jods, in Schwefelkohlenstoff untersucht. St. v. Laszczynski[5]) macht über die Löslichkeit von anorganischen Salzen in organischen Flüssigkeiten Mittheilungen; er fand, dafs hierbei eine chemische Verbindung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel eintreten kann.

H. Lescoeur[6]) hat seine Untersuchungen über den Verlauf der Dissociation von Salzhydraten fortgesetzt und berichtet über das Ergebnifs derselben bei Halogenverbindungen von Metallen.

Behufs Ausbildung specieller und zuverlässiger qualitativer Erkennungsmethoden für die häufiger vorkommenden Gase hat Fr. C. Phillips[7]) ein eingehendes Studium der chemischen Eigenschaften derselben unternommen und berichtet über die bis jetzt erhaltenen Resultate. F. Glowes[8]) untersuchte die Zusammensetzung von Atmosphären, in denen Flammen zum Verlöschen kommen.

Aus den Mittheilungen über die Spectren des Quecksilbers, Kaliums, Natriums und Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen von J. M. Eder und E. Valenta[9]) sei hier hervorgehoben, dafs Quecksilber und Cadmium trotz der Einatomigkeit ihrer Molekeln je mehrere verschiedene Spectren geben.

Ueber die chemische Natur der Metalllegirungen hat F. Förster[10]) einen zusammenfassenden Aufsatz geschrieben.

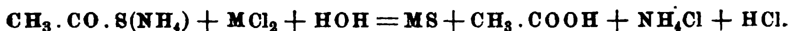
Analytisches. Bevor auf die Besprechung der neuen Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie der einzelnen Elemente eingegangen wird, seien solche von allgemein analytischem Inhalte hier kurz erwähnt.

Dahin zählt vor Allem ein Vorschlag von R. Schiff und N. Tarugi[11]), den Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse durch Thioessigsäure zu ersetzen. Fügt man eine

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 65, 315. — [2]) Ibid. 65, 313. — [3]) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. 28, 200. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 255, 260, 392. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2285. — [6]) Ann. chim. phys. [7] 2, 78. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 213; Amer. Chem. Journ. 16, 255. — [8]) Chem. News 69, 27. — [9]) Wien. Akad. math.-nat. Cl. 61, 347. — [10]) Naturw. Rundsch. 9, 453, 465, 495, 505, 516. — [11]) Gazz. chim. ital. 24, 551.

ammoniakalische Lösung derselben zu der salzsauren Lösung eines Metallsalzes und erhitzt allmählich zum Sieden, so werden die betreffenden Metalle als Sulfide gefällt, ganz wie bei Anwendung von Schwefelwasserstoff:



$$CH_3.CO.S(NH_4) + MCl_2 + HOH = MS + CH_3.COOH + NH_4Cl + HCl.$$

Auch Arsensäure wird hierbei rasch und vollständig gefällt. Die Handhabung des Reagens ist einfacher, als beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, und die Belästigung durch den Geruch des Gases soll bei dem neuen Verfahren sehr gering sein.

Zur Erkennung der Säuren im qualitativen analytischen Gange empfiehlt H. Trey[1]) die Anwendung sogenannter Zonenreactionen in der Form, dafs die Lösung der in üblicher Weise an Alkalien gebundenen Säuren zunächst mit Salpetersäure übersättigt und sodann Silbernitrat zugefügt wird; man filtrirt von einem etwa entstandenen Niederschlage der Silberhalogenverbindungen ab und überschichtet das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak; bei Anwesenheit der Phosphorsäuregruppe entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine Zone mehr oder minder starker Trübung. Entsprechend wird mit Salzsäure und Baryumchlorid verfahren. Es soll hierdurch das zeitraubende genaue Neutralisiren der Lösungen umgangen werden.

Zur Erkennung kleiner Mengen von Schwefelmetallen in gefälltem Schwefel, wie sie nicht selten sich in dem Niederschlage der Gruppe der Sulfanhydride (Sn, As, Sb) finden, schüttelt man nach R. Fresenius[2]) die trübe Flüssigkeit zweckmäfsig mit Benzol oder Petroleumäther, wodurch der gefällte Schwefel gelöst wird, die ungelösten Schwefelmetalle aber als ein dünnes, schwach gefärbtes Häutchen an der Grenze beider Flüssigkeitsschichten erscheinen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in hygroskopischen Substanzen empfehlen P. Jannasch und J. Locke[3]), dieselben in einem verschliefsbaren Rohre, nach vorherigem Trocknen im Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur, mit Bleioxyd zu mengen und das fester gebundene Wasser dann durch Erhitzen auszutreiben und im Chlorcalciumrohre aufzufangen. S. L. Penfield[4]) erhitzt die Substanzen behufs Wasserbestimmung, mit oder ohne Zusätze zur Aufschliefsung, im einseitig geschlossenen Glasrohre, dessen oberer Theil kühl gehalten wird. Nach dem Abschmelzen des die Substanz enthaltenden Rohrendes wird Rohr sammt Wasseranflug gewogen, hierauf das Rohr getrocknet und

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 533. — [2]) Ibid. 33, 573. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 174. — [4]) Ibid. 7, 22.

zurückgewogen: die Differenz ergiebt die Menge des Wassers. Die mitgetheilten Beleganalysen stimmen sehr befriedigend, doch dürfte das Verfahren nur bei sorgfältigster, vorsichtigster Arbeit genau sein, anderenfalls aber sehr leicht Verluste ergeben.

Ueber quantitative Analyse durch Elektrolyse liegt eine umfangreiche Abhandlung von Alex. Classen[1]) vor. Es wird darin namentlich auch darauf hingewiesen, dafs es sich für die Folge empfiehlt, stets das Verhältnifs der Stromstärke zur Polfläche der Elektrode, auf welcher die Abscheidung erfolgt, die Stromdichte $N.D_{100}$, bezogen auf 100 qcm Elektrodenoberfläche, und die Spannung anzugeben, deren Kenntnifs die Anwendung einer Methode für jede beliebige Elektrodenform ermöglicht. Es werden so für die Metalle Cu, Cd, Zn, Fe, Ni, Co, Hg, Ag, Sn, Sb, Pb und Mn, sowie für die Trennung einzelner Metalle von einander die günstigsten Versuchsbedingungen angegeben. Erfahrungen über die Anwendung der Elektrolyse zu Metallbestimmungen theilen ferner mit: Fr. Rüdorff[2]), G. Nafs[3]), Edg. F. Smith[4]), Thomälen[5]).

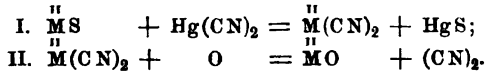
Die schwarzen schwammigen Niederschläge, als welche die Metalle aus ihren verdünnten Lösungen durch den Strom oder auch durch positivere Metalle gefällt werden, bestehen nach F. Mylius und O. Fromm[6]) im ersteren Falle aus porösen, anscheinend amorphen Modificationen der betreffenden Metalle, die auch, besonders während des Stromdurchganges, Wasserstoff occludirt halten können. Bei der Fällung von Metallen aus ihren Lösungen durch positivere aber werden neben der Abscheidung des weniger positiven Metalles auch Legirungen gebildet, welche zuweilen bestimmte Zusammensetzung zeigen, wie Cu_2Cd, $AuCd_3$, Cu_3Sn. Diese Bildung von Legirungen auf nassem Wege ist die Folge elektrolytischer Vorgänge, die sich zwischen beiden Metallen und der Lösung abspielen.

Die Verwendbarkeit des Quecksilberoxydes in der Analyse haben Edg. F. Smith und Paul Heyl[7]) an einer Reihe von Beispielen geprüft, und zwar sowohl hinsichtlich der schon von Berzelius angewendeten Ueberführung von Chloriden in Oxyde durch die Reaction $MCl_2 + HgO = MO + HgCl_2$, wie auch in Bezug auf die Verwendung als Fällungsmittel, wie schon Cl. Zimmermann u. A.

Zur directen Umwandlung von Metallsulfiden in Oxyde empfiehlt F. W. Schmidt[8]) die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid. Der feuchte Niederschlag des

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2060. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 388. — [3]) Ibid. 1894, 501. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 40 und 42. — [5]) Chem.-Ztg. 18, 1121. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 630. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 82. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 225.

Sulfides wird sammt dem Filter mit der Lösung des Reagens übergossen, zur Trockne verdampft und bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Die Einwirkung verläuft wohl in zwei Phasen:



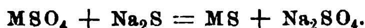
$$\text{I. } \overset{\text{II}}{M}S + Hg(CN)_2 = \overset{\text{II}}{M}(CN)_2 + HgS;$$
$$\text{II. } \overset{\text{II}}{M}(CN)_2 + O = \overset{\text{II}}{M}O + (CN)_2.$$

Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung verwandten P. Jannasch und E. Rose[1]) zu Metalltrennungen, namentlich des Bi von Ni und Zn.

Gegenüber Einwendungen von Parson und Salzer tritt A. Bornträger[2]) nochmals für die Anwendung des Weinsteins zur Einstellung von Normallaugen ein, was der Berichterstatter nach eigenen Erfahrungen entschieden unterstützen kann. Erweiterungen der Alkali- und Acidimetrie zur Bestimmung der Härte des Wassers, zur Bestimmung der Erdalkalien als Tripelphosphate, der Phosphorsäure und Arsensäure in Form ihrer Magnesiumammondoppelsalze sowohl, wie der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat, der Wolframsäure, bespricht F. Hundeshagen[3]). C. Kippenberger[4]) ermittelt Hydroxyde, Carbonate und Bicarbonate der Alkalien und alkalischen Erden durch gleichzeitige Anwendung mehrerer Indicatoren, wie Methylorange und Phenolphtaleïn, Alkanin und Bleu de Lyon.

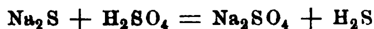
Ein sehr haltbares Natriumthiosulfat als Urmafs für die Jodometrie gewinnt man nach C. Meineke[5]) durch Zerreiben des krystallisirten Salzes mit 96procentigem Weingeist und Nachwaschen mit absolutem Alkohol.

Eine quantitative Bestimmung von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid gründet G. Neumann[6]) auf ein Verfahren, das im Princip ein acidimetrisches ist. Die neutralen Lösungen der Metallsalze werden mit einem Ueberschufs an Natriumsulfid versetzt und in einem aliquoten Theile der Lösung der Rest des letzteren mit Normalsäure zurücktitrirt:



$$MSO_4 + Na_2S = MS + Na_2SO_4.$$

Der Ueberschufs an Sulfid, sowie die Alkalität des verwendeten Natriumsulfids wird auf Grund der Reaction



$$Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S$$

durch Uebersättigen mit Normalschwefelsäure, Wegkochen des Schwefelwasserstoffs und Zurücktitriren des Säureüberschusses mit Normalalkali bestimmt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2227. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 54. — [3]) Chem.-Ztg. 18, 445, 505, 547. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 495. — [5]) Chem.-Ztg. 18, 33. — [6]) Monatsh. f. Chem. 15, 495.

Verbesserungen an einem Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure beschreibt A. C. Christomanos[1]), die Verwendung des Gasbaroskops für Stickstoff- oder Dampfdichtebestimmungen G. Bodländer[2]).

Wasserstoff.

Ueber die Verflüssigung von Wasserstoff durch Dewar werden einige weitere Mittheilungen gemacht[3]).

Durch Verdichtung eines Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff und plötzliche Aufhebung des Druckes erhielt er den festen Stickstoff als Paste. Wasserstoff mit 2 bis 5 Proc. Luft gemischt und verflüssigt, hinterliefs bei rascher Verdampfung die Luft als weifse feste Masse, daneben aber eine klare, höchst flüchtige Flüssigkeit, die wohl als flüssiger Wasserstoff angesehen werden darf.

Die Darstellung von wasserfreiem Wasserstoffsuperoxyd ist R. Wolffenstein[4]) gelungen. Er zeigte, dafs verdünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, vorausgesetzt, dafs gewisse Verunreinigungen, wie alkalische Stoffe, Schwermetalle und feste Körper jeder Art, nicht zugegen sind, sich auf dem Wasserbade leicht auf einen Gehalt von etwa 45 Proc. H_2O_2 concentriren lassen, von da ab beginnen jedoch steigende Verluste. Man schrieb solche seither auf Rechnung einer Zersetzung, Wolffenstein erkannte jedoch die Flüchtigkeit des Wasserstoffsuperoxydes als den wahren Grund derselben. Nimmt man nämlich das weitere Eindampfen im luftverdünnten Raume vor, so destillirt bei 68 mm Druck zwischen 84 und 85° fast wasserfreies reines Wasserstoffsuperoxyd (bis zu 99,1 Proc. Gehalt an H_2O_2) über. Dasselbe ist eine klare, syrupdicke Flüssigkeit, die gegen Lackmus sauer reagirt, während ihre verdünnten Lösungen bekanntlich neutral sind. Auf der Haut ruft das concentrirte Wasserstoffsuperoxyd ein empfindlich prickelndes Gefühl und vorübergehend weifse Flecke hervor.

Die Hydrate $H_2O_2 . H_2O$ und $H_2O_2 . 2H_2O$ erstarren bei — 20° noch nicht, sondern erst in einem Gemische von fester Kohlensäure und Aether.

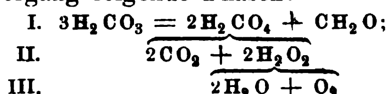
Ueber die Frage des Vorhandenseins von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon in der Luft sind die Meinungen der auf diesem Gebiete thätigen Forscher noch immer getheilt. Während Em. Schöne[5]) sie in bejahendem Sinne beantwortet, glaubt

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2748. — [2]) Ibid. 27, 2263. — [3]) Chem. News 70, 115. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3307. — [5]) Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 137; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3011.

Ilosvay v. Nagy Ilosva[1]), dafs die in diesem Sinne gedeuteten Reactionen durch die Anwesenheit oxydirender Stickstoffverbindungen, namentlich von N_2O_4, in der Luft bedingt sind. Schöne[2]) bestreitet dies und hält das Vorhandensein von N_2O_4 für unerwiesen und unmöglich.

Ueber die Bildungsweise des Wasserstoffsuperoxydes der Luft und der atmosphärischen Niederschläge stellt A. Bach[3]) die Hypothese auf, dafs dieselbe in einer Hyperoxydation bezw. Reduction der Kohlensäure unter dem Einflufs der Sonnenstrahlung beruhe, durch welche zunächst neben Formaldehyd, H.COH, Ueberkohlensäure, H_2CO_4, gebildet wird, die sich dann weiter in Kohlensäure und Wasserstoffsuperoxyd spaltet. Es zeigt nach ihm der Vorgang folgende Phasen:



I. $3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + CH_2O$;
II. $2CO_2 + 2H_2O_2$
III. $2H_2O + O_2$

Als Endproducte treten also schliefslich Formaldehyd und Sauerstoff auf, wie wenn die Zersetzung nach der einfachen Gleichung



$$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$$

verliefe.

Schöne[4]) dagegen weist auf die Möglichkeit hin, dafs gewisse von den Pflanzen ausgehauchte Stoffe, wie ätherische Oele und dergleichen, unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen die Ozonisirung und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd hervorrufen, wie dies ja für das Terpentinöl allgemein bekannt ist.

Familie I, Hauptgruppe: Li, Na, K, Rb, Cs.

Die Doppelverbindungen der Alkalihalogenide mit den Halogenverbindungen von Schwermetallen[5]) haben auch in diesem Jahre weitere experimentelle Bearbeitung erfahren, die uns eine Reihe neuer Verbindungen kennen lehrte. Von Doppelchloriden und -bromiden des Cäsiums, Rubidiums, Kaliums und Ammoniums mit dreiwerthigem Eisen hat P. T. Walden[6]) die nachstehenden dargestellt:

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
$Cs_3FeCl_6 . H_2O$	$Cs_2FeCl_5 . H_2O$	$CsFeCl_4 . \frac{1}{2}H_2O$
—	$Cs_2FeBr_5 . H_2O$	$CsFeBr_4$
—	$Rb_2FeCl_5 . H_2O$	—
—	$Rb_2FeBr_5 . H_2O$	—
—	$K_2FeCl_5 . H_2O$*	—
—	—	—
—	$(NH_4)_2FeCl_5 . H_2O$*	—
—	—	$(NH_4)FeBr_4 . 2H_2O$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 920. — [2]) Ibid. 27, 1233. — [3]) Ibid. 27, 340. — [4]) Ibid. 26, 3021. — [5]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 50 und 2, 54. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 331.

Von diesen sind nur die mit * bezeichneten Salze schon beschrieben, und zwar von Fritzsche[1]). Dagegen konnte das von Godeffroy[2]) erwähnte Rb_3FeCl_6 trotz sorgfältigster Bemühungen nicht erhalten werden.

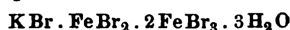
Am häufigsten kommt nach obiger Uebersicht der Typus 2:1 vor, welcher, wie auch die Typen 3:1 und 1:1, der Remsen'schen Regel genügt, dafs die Zahl der im Doppelsalz vorhandenen Molekeln Alkalihalogenid geringer oder höchstens ebenso grofs ist, als die Anzahl der Halogenatome, die mit dem betreffenden Schwermetall verbunden sind[3]). Es sind dies für FeR_3 drei Halogenatome gegenüber 1, 2 und 3 Molekeln Alkalisalz.

Die schon früher festgestellte Thatsache, dafs die Cäsiumhalogenide unter allen Alkalihalogeniden die vollständigsten Doppelsalzreihen bilden, bestätigt sich auch hier wieder.

Die Doppelchloride sind roth mit abnehmender Intensität der Färbung vom Ammonsalze zum Cäsium-, Rubidium- und Kaliumsalze, so dafs in der Reihe des Typus 2:1 das Ammonsalz tief rubinroth, das Kaliumsalz aber nur noch strohgelb gefärbt erscheint.

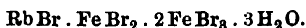
Die Doppelbromide sind tief dunkelgrün, fast schwarz, und ganz undurchsichtig. Wie bei den Chloriden ist auch hier das Cäsiumsalz dunkler als die entsprechende Rubidiumverbindung.

Eine merkwürdige Erscheinung zeigte sich bei den Versuchen zur Darstellung des Kaliumbromiddoppelsalzes, indem statt der normalen Ferriverbindung ein Salz erhalten wurde, das neben Ferri- auch Ferrobromid enthielt. Die Darstellung der analogen Verbindung gelang auch beim Rubidium; die Zusammensetzung der beiden Salze entsprach den Formeln



$$KBr . FeBr_2 . 2FeBr_3 . 3H_2O$$

und



$$RbBr . FeBr_2 . 2FeBr_3 . 3H_2O.$$

Die Cäsiumhalogendoppelsalze des Kobalts und Nickels hat G. F. Campbell[4]) untersucht. Er erhielt Vertreter der drei Reihen:

Typus 3 : 1	2 : 1	1 : 1
Cs_3CoCl_5	Cs_2CoCl_4	$CsCoCl_3 . 2H_2O$
Cs_3CoBr_5	Cs_2CoBr_4	—
—	Cs_2CoJ_4	—
—	—	$CsNiCl_3$
—	—	$CsNiBr_3$.

Ein Cäsiumnickeljodid liefs sich nicht erhalten. Die beiden Salze vom Typus 3:1 bilden, wie man sieht, wieder Ausnahmen von der Regel Remsen's.

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 18, 483. — 2) Arch. Pharm. [3] 9, 343. — 3) Jahrb. 2 (1892), 54; 3 (1893), 50. — 4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 126.

Ueber die Hydrate der Halogenverbindungen des Lithiums liegen neuere Beobachtungen von A. Bogorodsky[1]) und A. Firssow[2]) vor. Ersterer erhielt $LiCl.3H_2O$ bei — 25°; bei — 9° erfolgt der Zerfall in die wasserärmeren Hydrate; analog bildete sich bei — 62° die Verbindung $LiBr.3H_2O$, die bei + 3,5° in $LiBr.2H_2O$ und Wasser zerfällt.

Das von Firssow erhaltene $LiJ.3H_2O$ bildet klare, höchst elastische schiefe Prismen, die bei 72° schmelzen und bei 120° nur 1 Mol. Wasser verlieren; selbst bei 240° (Siedepunkt = 200°) ist erst etwa die Hälfte des Wassers entwichen.

Die Amide der Metalle Natrium, Kalium und Lithium von der allgemeinen Formel $M'NH_2$ erhielt A. W. Titherley[3]) durch Einwirkung von reinem, luftfreiem Ammoniak auf die in silbernen oder polirten eisernen Gefäſsen auf 300 bis 400° erhitzten Metalle. Dieselben werden dabei als rein weiſse Verbindungen erhalten, und zwar

Natriumamid,	$NaNH_2$,	Schmelzpunkt	149—155°,
Kaliumamid,	KNH_2,	„	270—272°,
Lithiumamid,	$LiNH_2$,	„	380—400°.

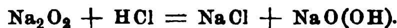
Alle erstarren aus dem geschmolzenen Zustande krystallinisch; die Kaliumverbindung läſst sich zwischen 400 und 500° im Wasserstoffstrome unzersetzt destilliren, das Natriumamid erleidet dabei einen theilweisen Zerfall in Natrium, Stickstoff und Wasserstoff. Die von älteren Autoren aufgeführten Nitride des Kaliums und Natriums, die sich nach der Gleichung $3MNH_2 = M_3N + 2NH_3$ bilden sollen, entstehen jedoch beim Erhitzen nicht; ebenso konnten keine Imidoverbindungen M'_2NH erhalten werden. Das Lithiumamid wird von Wasser, Salzsäure und Alkohol, die auf die Amide des Kaliums und Natriums heftig einwirken, nur langsam angegriffen.

Durch Einwirkung von Stickoxydul auf Lösungen von Kalium- bezw. Natriumammonium in flüssigem Ammoniak bei etwa — 70° erhielt A. Joannis[4]) im Wesentlichen die Verbindungen NH_2K und N_3K bezw. die entsprechenden Natriumverbindungen; Stickoxyd lieferte unter gleichen Verhältnissen KNO und NaNO.

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2, ist wieder mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Zwei interessante Abhandlungen von Julius Tafel beschäftigen sich mit dem Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren[5]) und gegen Alkohol[6]). Uebergieſst

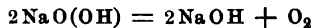
[1]) Tagebuch d. Congr. russ. Naturf. und Aerzte z. Moskau 1894, Nr. 10. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 467. — [3]) Journ. Chem. Soc. 65, 504. — [4]) Compt. rend. 118, 713. [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 816. — [6]) Ibid. S. 2297.

man Natriumsuperoxyd mit gekühltem, mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetztem Alkohol, so entsteht ohne Gasentwickelung ein schneeweifses Krystallpulver, das in eiskaltem Wasser sich zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst, die nach dem Ansäuern schon in der Kälte Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwickelung entfärbt. Auch die trockene Verbindung giebt schon beim gelinden Erwärmen rasch und reichlich Sauerstoff ab. Das ganze chemische Verhalten deutet darauf hin, dafs der weifse Körper ein Gemenge von Natriumchlorid mit einem Hydrat des Natriumsuperoxyds ist, wohl entstanden nach der Gleichung



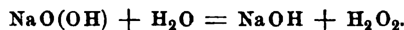
$$Na_2O_2 + HCl = NaCl + NaO(OH).$$

Beim trockenen Erwärmen findet dann wohl die Zersetzung



$$2NaO(OH) = 2NaOH + O_2$$

statt, während beim Auflösen in Wasser Natriumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd entstehen:



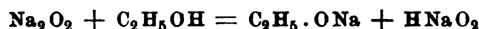
$$NaO(OH) + H_2O = NaOH + H_2O_2.$$

Aus alkoholischer Essigsäure wurde ein farbloses, neutral reagirendes Salz in Krystallblättern erhalten, das beim Erwärmen gleichfalls Sauerstoff abgab und dessen wässerige Lösung sich ebenfalls wie eine solche von Wasserstoffsuperoxyd verhielt. Tafel sprach dasselbe als Acetat des oben erwähnten Hydrats von Natriumsuperoxyd an, wohl entstanden nach der Gleichung



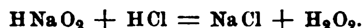
$$Na_2O_2 + 2C_2H_4O_2 = NaC_2H_3O_2 + NaO(C_2H_3O_2) + H_2O.$$

Diese Auffassung des neuen Körpers erhielt ihre Bestätigung durch die späteren Versuche Tafel's, welche ergaben, dafs die Einwirkung von Alkohol auf Natriumsuperoxyd im Wesentlichen nach der Gleichung



$$Na_2O_2 + C_2H_5OH = C_2H_5.ONa + HNaO_2$$

verläuft. Tafel schlägt für den neuen Körper $HNaO_2$ oder $NaO(OH)$ die Benennung Natrylhydroxyd vor, wobei unentschieden gelassen werden mufs, ob die Constitution des einwerthigen Radicals Natryl Na—O— oder O=Na— ist, d. h. ob das Natriumatom darin als ein- oder dreiwerthiges Element fungirt. In letzterem Falle wäre das Superoxyd Na_2O_2 aufzufassen, als O=Na—O—Na. Die verdünnte wässerige Lösung des Natrylhydroxyds giebt mit Alkohol nach einigem Stehen das Hydrat des Superoxyds $Na_2O_2 . 8H_2O$, alkoholische Salzsäure wirkt in der Hauptsache in folgender Weise:



$$HNaO_2 + HCl = NaCl + H_2O_2.$$

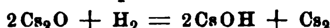
Ueber die Verwendung des Natriumsuperoxyds in der Analyse liegen wieder mehrere Mittheilungen vor, und zwar

von Th. Poleck[1]), sowie von M. Höhnel[2]) und O. Kafsner[3]). Die Wirkungsweise ist hiernach analog der von Wasserstoffsuperoxyd oder Baryumsuperoxyd, aber ungleich energischer. Edelmetallsalze werden unter Entwickelung von Sauerstoff reducirt, aus Salzen der niederen Oxydationsstufen oxydabler Metalle die höheren Oxyde gefällt. Die Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen werden nebst dem etwa beigemengten Schwefel leicht und in kurzer Zeit auch auf nassem Wege in die betreffenden Sauerstoffsalze übergeführt. Auch die Aufschliefsung der Pyrite gelingt, zweckmäfsig unter Zusatz von Soda, vollkommen glatt, doch werden bei den Arbeiten auf trockenem Wege die Tiegel nicht unbedeutend angegriffen. Jod mit Na_2O_2 erhitzt, liefert das schwerlösliche saure Natriumperjodat, $Na_2H_3JO_6$; Bleioxyd wird schon auf nassem Wege in Natriummetaplumbat, $Na_2PbO_3 . 4H_2O$, verwandelt.

Aluminiumpulver wirkt auf feuchtes Natriumsuperoxyd, wie A. Rossel und L. Frank[4]) beobachteten, mit grofser Heftigkeit ein, und A. Dupré[5]) berichtet von einer Explosion, die beim Mischen einer Sulfitlösung mit Natriumsuperoxyd eintrat. Er betont daher, dafs beim Zusammenbringen von Natriumsuperoxyd mit brennbaren Stoffen stets Vorsicht am Platze ist, ebenso bei der Packung und Versendung.

Eine neue Methode zur Darstellung von metallischem Cäsium gründeten A. Schtscherbatschow und N. Beketow[6]) auf die Reduction von Cäsiumaluminat, $Cs_2Al_2O_4 = Cs_2O . Al_2O_3$, durch die zur Bindung des vorhandenen Sauerstoffs erforderliche Menge Magnesium; die Ausbeute an metallischem Cäsium soll nahezu die theoretische sein. Das specifische Gewicht des von ihnen erhaltenen Cäsiums war 2,36, also bedeutend höher als das von Setterberg beobachtete 1,88.

Wasserstoff wirkt auf Cäsiumoxyd nach N. Beketow[7]) schon bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichung



$$2Cs_2O + H_2 = 2CsOH + Cs_2$$

ein. Die analoge Umsetzung zeigen auch die Oxyde des Na, K und Rb, nicht aber das des Li, und zwar verläuft sie um so leichter, je höher das Atomgewicht, je ausgeprägter also die alkalische Natur des betreffenden Metalles ist.

Familie I, Nebengruppe: Cu, Ag, Au.

Zur analytischen Chemie des Kupfers liegen einige neuere Mittheilungen vor. So soll sich der qualitative Nachweis

1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1051. — 2) Arch. Pharm. 232, 225. — 3) Ibid. 232, 226. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 55. — 5) Soc. Chem. Ind. 1894, 3, 198. — 6) Aus Prot. russ. phys.-chem. Ges. 1894, Nr. 3, ref. in Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 136. — 7) Bull. Acad. Pétersb. [N. S.] 4, 247.

dieses Metalles nach P. Sabatier[1]) in der Weise führen lassen, dafs man einen Tropfen der betreffenden Kupferlösung in 1 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure fallen läfst; es entsteht eine purpurrothe Färbung von Kupferbromidbromhydrat. Die Reaction soll noch empfindlicher sein als jene mit Ferrocyankalium und den Nachweis von 0,0001 g Kupfer in einem Liter Lösung gestatten. Sabatier hat sowohl das Kupferbromid als auch dessen Doppelverbindungen mit Bromiden dargestellt. Das wasserfreie Bromid $CuBr_2$ bildet schwarze Krystalle, die ebenso wie das in niederer Temperatur zuweilen entstehende flaschengrüne Hydrat $CuBr_2 . 4 H_2O$ zerfliefslich sind. Auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure färbt sich die Lösung prachtvoll purpurfarben unter Bildung der Verbindung $3 CuBr_2 . 2 HBr . 6 H_2O$ oder vielleicht $CuBr_2 . HBr . 2 H_2O$, die in schwarzen unbeständigen Krystallen erhalten werden kann. Auf der Entstehung dieses Wasserstoffcupribromids beruht, wie erwähnt, der oben angeführte Nachweis von Kupfer. Das Kaliumsalz der Säure bildet klinorhombische zerfliefsliche Lamellen. Die Absorptionsspectra des Bromids und der Bromwasserstoffverbindung wurden ebenfalls von Sabatier[2]) untersucht.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers gelingt nach F. Oettel[3]) aus schwach ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat und unter Anwendung einer Stromdichte von 0,07 bis 0,27 Amp. pro Quadratdecimeter vollständig und scheint zur Trennung vom Zink den anderen elektrolytischen Verfahren gegenüber den Vorzug zu verdienen.

Zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Zink und Nickel schlägt P. N. Raikow[4]) vor, das Kupfer durch Phenylhydrazinhydrosulfat und Kaliumjodid zu fällen.

Zur Darstellung von Cuproxydul, Cu_2O, leitet man nach E. J. Russel[5]) in eine Lösung von Kupfervitriol und Natriumchlorid schweflige Säure ein, verjagt den Ueberschufs durch Erwärmen und fällt aus der heifsen Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium durch Eintragen von festem Natriumcarbonat das Kupferoxydul aus.

Chlorokupfersäuren erhielt G. Neumann[6]). Beim Einleiten von Chlor und Salzsäure in eine stark abgekühlte Auflösung von Kupferchlorid bilden sich glänzend rothe, bald grün werdende Nadeln der Verbindung $H_3CuCl_5 = 3 HCl . CuCl_2$, während nach Engel hierbei $HCl . CuCl_2$, nach Sabatier $2 HCl . CuCl_2$ entstehen soll; aus Kupferchlorür und Salzsäure wurde die wasserlösliche Chlorocuprosäure $HCuCl_2 = HCl . CuCl$ erhalten.

[1]) Compt. rend. 118, 980 u. 1260. — [2]) Ibid. 118, 1042 u. 1144. — [3]) Chem.-Ztg. 18, 879. — [4]) Ibid. 18, 1739. — [5]) Chem. News 68, 308. — [6]) Monatsh. f. Chem. 15, 489.

Neumann erblickt in der Existenz der Verbindung H_3CuCl_5 einen Beweis für die Achtwerthigkeit des Kupfers.

Ueber Lösungen von metallischem Silber hat M. Carey Lea schon früher berichtet[1]); wie er jetzt mittheilt[2]), lassen diese Lösungen im Dialysator keine Spur Silber diffundiren, verhalten sich also vollständig colloidal, während sie hinsichtlich der Durchsichtigkeit den Lösungen von Krystalloiden nicht nachstehen. Das Verhalten von Lösungen des „Organosols“ Ag (C_2H_5OH), also einer Auflösung von colloïdalem Silber in Alkohol, gegenüber einer Anzahl organischer Flüssigkeiten hat E. A. Schneider[3]) untersucht; zum Theil führten dieselben Coagulirung herbei, zum Theil nicht.

Eine besondere Form von metallischem Silber soll nach F. C. Phillips[4]) durch Reduction des Silbersulfids bei seinem Schmelzpunkte (450°) erhalten werden.

Ammoniakverbindungen von Silbersalzen stellten Joannis und Croizier[5]) durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die trockenen Silberverbindungen bei niederer Temperatur dar und bestimmten die Dissociationstemperatur derselben. Die erhaltenen Verbindungen sind die nachstehenden (die schon früher bekannten sind mit * bezeichnet):

	Diss.-Temp.		Diss.-Temp.
$AgBr . 3NH_3$ . . .	3,5°	*$2AgJ . NH_3$ . . .	35°
$2AgBr . 3NH_3$ . . .	34°	$AgJ . NH_3$ . . .	90°
$AgBr . NH_3$ . . .	51,5°	*$AgCN . NH_3$ . . .	102°

	Diss.-Temp.
$AgNO_3 . 3NH_3$ . . .	63°
$AgNO_3 . 2NH_3$ . . .	170°
$AgNO_3 . NH_3$ . . .	unregelmäfsig.

Ein Silbergoldchlorid, also ein Silbersalz der Chlorgoldwasserstoffsäure $HAuCl_4$, wurde von F. Herrmann[6]) durch Eindampfen einer Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat und höchst concentrirter Salpetersäure in Form feiner, diamantglänzender Nadeln von lebhaft orangerother Farbe erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $AgAuCl_4$ entspricht. Dieselben sind ziemlich beständig; bei 230° schmelzen sie jedoch unter Zersetzung, auch Wasser und namentlich verdünnte Salzsäure bewirken den Zerfall in AgCl und $AuCl_3$, bezw. $HAuCl_4$.

Bei der volumetrischen Bestimmung des Silbers mittelst Cyankalium und umgekehrt der Cyanide mittelst Silberlösung nach Liebig setzt man nach G. Denigès[7]) zweckmäfsig etwas Jod-

---

[1]) Jahrb. d. Chem. 3, 92. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 341. — [3]) Ibid. 7, 339. — [4]) Amer. Chem. Journ. 16, 700. — [5]) Compt. rend. 118, 1149. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 596. — [7]) Chem. Repert. d. Chem.-Ztg. 18, 43.

kalium als Indicator zu, da dann auch in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung titrirt werden kann.

Familie II, Hauptgruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Die Dichte des Magnesiumoxyds nimmt, wie schon Ditte nachwies, mit der Temperatur zu, so dass sie z. B. bei 350° nur 3,1932, bei Weifsgluth aber schon 3,5699 beträgt; Moissan[1]) fand nunmehr für eine zwei Stunden im elektrischen Flammenbogen erhitzte Platte von Magnesia die Dichte 3,589, für die im elektrischen Ofen geschmolzene aber 3,654.

Hydrate des Brom- und Jodmagnesiums wurden von J. Panfilow[2]) erhalten, und zwar $MgBr_2 . 10 H_2O$, das bei + 11,5 bis 12,5° schmilzt unter gleichzeitigem Zerfall in Hydrate mit 6 und $4 H_2O$, sowie die entsprechende Jodverbindung $MgJ_2 . 10 H_2O$, die bei + 23° unter Zerfall in Hydrate mit 8 und $2 H_2O$ schmilzt. Ein neues Magnesiumcarbonat der Formel $4 MgCO_3 . 15 H_2O$ erhielt K. Kippenberger[3]) aus Auflösungen von frisch gefälltem Magnesiumcarbonat in doppeltkohlensaurem Kalium oder Natrium krystallisirt.

Die Zusammensetzung des Magnesiumnitrites fand Spiegel[4]), den Angaben Lang's entsprechend, gleich $Mg(NO_2)_2 . 3 H_2O$.

Ueber die Halogenverbindungen des Calciums liegen Bestimmungen der Lösungswärme von Chlorcalciumlösungen von Sp. U. Pickering[5]) vor, sowie Angaben von Ch. O. Curtman[6]) über Hydrate des Calciumbromids ($CaBr_2 . 3 H_2O$ schmilzt bei 80 bis 81°) und Calciumjodids ($CaJ_2 . 3 H_2O$ schmilzt unter 100°).

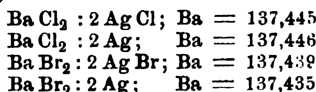
Die Untersuchung des Calciumsulfats hat A. Potilitzin[7]) fortgesetzt[8]), indem er die Löslichkeit des Gypses in Wasser unter verschiedenen Bedingungen, sowie die muthmafslichen Vorgänge beim Erhärten des Gypses einer näheren Prüfung unterzog. Die Löslichkeit erwies sich namentlich von folgenden Factoren abhängig: 1. der Entwässerungstemperatur des Gypses und der Dauer des Brennens, auch bei gleichbleibender Temperatur; 2. der Menge des zu der Löslichkeitsbestimmung verwendeten Salzes; 3. der Dauer des Schüttelns beim Lösen. Beim Entwässern des Gypses bilden sich nach Potilitzin zwei Modificationen von wasserfreiem Calciumsulfat. Die eine derselben, α, nimmt beim Anrühren mit Wasser dasselbe leicht auf, indem sich zunächst das Halbhydrat $2 CaSO_4 . H_2O$, dann aber $CaSO_4 . 2 H_2O$ bildet; die Modification β

[1]) Compt. rend. 118, 506. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 335; Ref. aus Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1894, 234. — [3]) Ibid. 6, 177. — [4]) Chem.-Ztg. 18, 1432. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 67. — [6]) Pharm. Rundsch. 12, 179, durch Chem.-Ztg. 1894, Repert. 222. — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26, 170 u. 221. — [8]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 62.

dagegen verbindet sich nur schwer mit Wasser und erhärtet nicht. Beim Brennen des Gypses entstehen beide Arten nebeneinander, und zwar um so mehr von α, je niederer die Temperatur dabei gehalten wird. Beim „Todtbrennen" des Gypses entsteht nur β und diese Form entspricht auch dem natürlich vorkommenden $CaSO_4$, dem Anhydrit, der ja bekanntlich ebenfalls nicht bindet.

Strontium- und Baryumverbindungen, die in ihrer Zusammensetzung den Apatiten des Calciums entsprechen, hat C. v. Woyczynski[1]) auf nassem Wege dargestellt; die erhaltenen Krystalle entsprachen den Formeln $3(Ba_3P_2O_8).BaF_2$, bezw. $3(Sr_3P_2O_8).SrF_2$. Auch gelang es ihm, durch Zusammenschmelzen der betreffenden Hydroxyde mit Natriumphosphat und Natriumhydroxyd die Verbindungen $Ba_3(PO_4)_2.Ba(OH)_2$ und $Sr_3(PO_4)_2.Sr(OH)_2$, die dem Tetracalciumphosphat der Thomasschlacke entsprechen, in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Zur Atomgewichtsbestimmung des Baryums hat Th. W. Richards[2]) nunmehr auch das Chlorbaryum herangezogen. Als brauchbar erwiesen sich jedoch nur die Beziehung zwischen Chlorbaryum und Silberchlorid, sowie jene zwischen Chlorbaryum und Silber, während aus dem Verhältnifs von Chlorbaryum zu Baryumsulfat, das ja früher mehrfach zur Bestimmung des Atomgewichtes des Baryums herangezogen wurde, sich sichere Resultate nicht erhalten liefsen, und zwar gewisser Fehler halber, die der Methode als solcher anhaften. Der von Richards jetzt erhaltene Werth stimmt mit den von ihm aus der Analyse des Baryumbromids abgeleiteten[3]) vorzüglich überein, wie nachstehende Uebersicht zeigt. Es ergab das Verhältnifs:



$BaCl_2 : 2\,AgCl$;	$Ba = 137{,}445$
$BaCl_2 : 2\,Ag$;	$Ba = 137{,}446$
$BaBr_2 : 2\,AgBr$;	$Ba = 137{,}439$
$BaBr_2 : 2\,Ag$;	$Ba = 137{,}435$

Das Mittel aller vier Werthe ist **137,441**, wofür 137,44 gesetzt werden kann, welche Zahl mit der 1829 von Turner gefundenen 137,45 so gut wie identisch ist. Setzt man statt $O = 16$, wie oben geschehen, $O = 15{,}96$, so wird das Atomgewicht des Baryums $= 137{,}10$.

Eine Trennung des Baryums vom Strontium gründet V. Riné[4]) auf die Unlöslichkeit des Baryumpyrophosphats in Dinitro-*p*-benzoylbenzoësäure. Das Gemenge der Pyrophosphate der genannten Metalle wird mit einem reichlichen Ueberschufs der genannten Säure mehrere Stunden erwärmt; im Rückstande bleibt das Baryumpyrophosphat, während das Strontium ins Filtrat geht.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 310. — [2]) Ibid. 6, 89. — [3]) Jahrb. d. Chem. 3, 63. — [4]) Rev. chim. anal. 1894, 2, 129, durch Chem.-Ztg. Repert. 1894, 180.

Familie II, Nebengruppe: Zn, Cd, Hg.

Die hier zu erwähnenden Arbeiten beschäftigen sich nur mit den Verbindungen des Quecksilbers.

So hat namentlich die Frage nach dem Molekularzustande des Calomeldampfes durch Walter Harris und Victor Meyer[1]) eine sehr hübsche und eingehende experimentelle Bearbeitung erfahren. Die seitherigen Dichtebestimmungen des Calomeldampfes sprachen alle für die Formel $HgCl$ oder auch für einen Zerfall in $HgCl_2$ und Hg. Auch die Versuche der Verfasser hatten das gleiche Ergebnifs, denn es wurden gefunden:

Im Schwefeldampfe bei 448° . . . . $d = 8{,}215$
Im Phosphorpentasulfiddampfe bei 518° . . . $d = 8{,}169$
Berechnet für $HgCl$ oder $HgCl_2 + Hg$ . . . $d = 8{,}152$

In der That ergab ein künstlich bereitetes Gemisch von Sublimat und Quecksilber im richtigen Verhältnifs $d = 8{,}267$ und nach dem Erkalten hatte sich auch hier Calomel angesetzt. Dafs nun in der That beim Quecksilberchlorür ein Zerfall in $HgCl_2$ und Hg stattfindet, wurde durch Dissociationsversuche bewiesen. Als in einer porösen Thonzelle Calomel auf etwa 465° erhitzt wurde, fand sich im Inneren derselben schon nach fünf Minuten Quecksilberchlorid in beträchtlicher Menge, während sich an den kälteren Stellen des die Zelle umgebenden Glasrohres eine dichte Masse von metallischem Quecksilber abgeschieden hatte. Ebenso liefs sich beim Erhitzen ohne Diaphragma im Destillirkolben auf 420° bei stark vermindertem Druck (33 mm) die Dissociation leicht wahrnehmen.

Auch auf rein chemischem Wege wurde der Nachweis erbracht, indem ein Stückchen festes Aetzkali, in Calomeldampf eingeführt, sich sofort und primär mit einer Kruste von gelbrothem Quecksilberoxyd bedeckte, während das schwarze Oxydul Hg_2O, wie ein Controlversuch zeigte, unter den gleichen Bedingungen erst nach geraumer Zeit in gelbrothes Oxyd übergeht.

Dem gegenüber erinnert M. Fileti[2]) an seine Versuche aus dem Jahre 1881, in welchen er zeigte, dafs ein gekühltes vergoldetes Rohr in einem auf mehr als 400° erhitzten Gemisch von Quecksilberchlorür- und -chloriddampf nicht amalgamirt wurde, was ihm als Beweis gilt, dafs Quecksilberchloriddampf die Dissociation des Calomeldampfes hindert. Da er andererseits auch in einer Atmosphäre von Quecksilberchloriddampf die Dichte des Calomeldampfes der Formel $HgCl$ entsprechend $= \pm 8{,}14$ fand, so schliefst er daraus, dafs die Molekularformel des Calomels $HgCl$ sein mufs,

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1482. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 50, 222.

da bei gehinderter Dissociation das Molekulargewicht Hg_2Cl_2 erheblich gröfsere Werthe geben müfste. Hiergegen macht V. Meyer[1]) wieder geltend, dafs das Ausbleiben der Amalgamirung kein Beweis gegen die Dissociation sei, denn bei dem vorhandenen Ueberschufs an Quecksilberchlorid konnte sich aus dem Quecksilberdampfe stets wieder Calomel an dem gekühlten Rohre regeneriren. Er bewies seine Ansicht durch einen Versuch, in welchem 0,02 g metallisches Quecksilber, im Ueberschufs von Sublimatdampf verflüchtigt, das Rohr nicht amalgamirte, wohl aber trat dies ein, als die gleiche Menge Quecksilber im Salmiakdampfe vergast wurde.

Der Nachweis des Zerfalles des Quecksilberchlorürs in Quecksilberchlorid und Quecksilbermetall nöthigt aber zur Annahme der Formel Hg_2Cl_2 für dasselbe. Zum analogen Ergebnifs kam F. Canzoneri[2]) für das Mercuronitrat in Lösungen, nämlich zu der Formel $Hg_2(NO_3)_2$.

Ueber die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids hat H. Arctowski[3]) messende Versuche angestellt, die u. A. ergaben, dafs Faraday's Angabe, dasselbe sei schon bei gewöhnlicher Temperatur merkbar flüchtig, zutrifft.

Läfst man Quecksilberchlorid auf fein vertheiltes metallisches Silber einwirken, so bildet sich, wie Ch. Jones[4]) fand, ein weifses Doppelsalz $HgAgCl_2$, in welchem das Quecksilber in der Mercuroform, also einwerthig, enthalten ist.

Bekanntlich bildet sich beim Fällen von Quecksilberoxydulsalzen mit Schwefelwasserstoff ein Gemisch von HgS und Hg statt des zu erwartenden Mercurosulfids, Hg_2S. Dagegen gelingt es, wie U. Antony und Q. Sestini[5]) fanden, das Quecksilbersulfür Hg_2S durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd auf trockenes Quecksilberchlorür bei starker Abkühlung oder auch aus Schwefelwasserstoff und Mercuroacetat zu erhalten. Das schwarze Pulver wird durch Salzsäure in Hg_2Cl_2 zurückverwandelt, während das Gemisch $HgS + Hg$ durch dieselbe nicht angegriffen wird. Erwärmen führt den Zerfall $Hg_2S = HgS + Hg$ herbei.

Die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfids in rothes (Zinnober) ist bei dem gewöhnlichen schwarzen Sulfid durch Druck allein nicht durchführbar, wohl aber, wie W. Spring[6]) fand, mit einer dichteren neuen Varietät, die ein specifisches Gewicht von 8,0395 und ein specifisches Volumen von 124,385 bei 17° hat, gegenüber 7,6242, bezw. 131,160 bei der gewöhnlichen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3143. — [2]) Jahrb. d. Chem. 3, 95. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 167. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 983. — [5]) Gazz. chim. ital. 24, 139. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 371.

schwarzen Form. Die rothe Varietät zeigt $d = 8{,}1289$, bezw. 123,018 für das gefällte, $d = 8{,}1587$ und 122,569 für das sublimirte Präparat. Der Grund für die Nichtüberführbarkeit des gewöhnlichen schwarzen Quecksilbersulfids in das rothe liegt in dem zu grofsen Unterschiede der specifischen Volumina beider, der durch Druck nicht aufgehoben werden kann, da hierzu theoretisch 32500 Atmosphären erforderlich wären, wogegen bei der neuen dichteren Modification schon einige hundert Atmosphären genügen, so dafs die Umwandlung bei kräftigem Reiben im Mörser eintritt.

Familie III, Hauptgruppe: B, Al, Sc, Y, La, Yb.

Neben einigen kurzen Mittheilungen über Borverbindungen liegen aus dieser Gruppe nur noch Arbeiten über Aluminiummetall und sein chemisches Verhalten vor.

Der Borax, der in gewöhnlicher Gebläsehitze noch feuerbeständig ist, soll nach S. Waldbott[1]) in ganz intensiver Weifsgluth unzersetzt flüchtig sein.

Durch Reduction des aus Ferrochlorid durch Fällen mit Borax erhaltenen Ferroborates mittelst Kohle in Graphittiegeln stellte H. N. Warren[2]) ein Boreisen mit 4 bis 5 Proc. Bor dar, das den Schmelzpunkt des Gufseisens besafs und Glas ritzte.

Bromhaltige Boracite der allgemeinen Formel $6MgO . 8B_2O_3 . M''Br_2$, worin $M'' =$ Mg, Zn, Cd, Mn, Co und Ni war, in Würfeln, Tetraëdern und Dodekaëdern krystallisirend, erhielten G. Rousseau und H. Allaire[3]).

Die technisch bedeutsame Frage der Ueberziehung des Aluminiums mit anderen Metallen hat von Chr. Göttig[4]) eine eingehende Bearbeitung erfahren. Werden gewisse Metallsalzlösungen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen durch Aluminium nicht zersetzt werden, auf letzterem verrieben, so schlägt sich das betreffende Metall als fester Ueberzug auf dem Aluminium nieder, wenn das Reibemittel mit dem Aluminium und der Salzlösung eine galvanische Kette bildet, so dafs das Aluminium zur Kathode wird. Die entstandene Metallschicht läfst sich bei stark negativ elektrischer Erregung des Aluminiums durch Eintauchen in eine Lösung des gleichen Metalles verdicken.

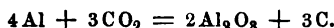
So wird beim Verreiben einer Kupfervitriollösung mit Schlämmkreide auf Aluminium das letztere fast augenblicklich gleichmäfsig verkupfert und beim Eintauchen des so mit einem dünnen Kupferbelag versehenen Aluminiums in eine verdünnte Kupfersalzlösung wird dieser Kupferüberzug allmählich dicker. Analog läfst sich

[1]) Amer. Chem. Journ. 16, 410. — [2]) Chem. News 68, 200. — [3]) Compt. rend. 119, 71. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1824.

durch Verreiben einer Zinnlösung auf Aluminium mit einer Messingbürste das Aluminium schwach verzinnen.

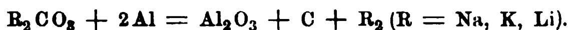
Das mit Metall überzogene Aluminium läfst sich durch blofses Eintauchen in eine Metallsalzlösung, oder Verreiben derselben, mit dem in der Lösung enthaltenen zweiten Metall überziehen, sofern Aluminium das zuerst aufgelagerte Metall in der neuen Metallsalzlösung stark negativ elektrisch macht.

Nach Léon Franck[1]) verbrennt Aluminiumpulver in einem Strome trockener Kohlensäure gemäfs der Gleichung:



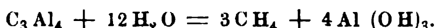
$$4Al + 3CO_2 = 2Al_2O_3 + 3C.$$

Der Kohlenstoff überzieht das Metall als solcher, nur zum geringen Theile wird Carbid gebildet. Auch aus Kohlenoxyd wird Kohlenstoff abgeschieden, aus den Alkalicarbonaten neben Kohlenstoff auch Alkalimetall, dabei entsteht aber auch Aluminiumcarbid:



$$R_2CO_3 + 2Al = Al_2O_3 + C + R_2 \; (R = Na, K, Li).$$

Krystallisirtes Aluminiumcarbid, C_3Al_4, erhielt H. Moissan[2]), als er im elektrischen Ofen Kohle und Aluminium zusammenschmolz. Dasselbe stellt gelbliche durchsichtige Krystalle vom spec. Gew. 2,36 dar, die durch Wasser unter Bildung von Methan zersetzt werden:



$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

Die Reduction des Aluminiumoxyds durch Kohle gelingt, wie ebenfalls Versuche von H. Moissan[3]) zeigen, aufserordentlich schwer; selbst im flüssigen Zustande in der Hitze des elektrischen Ofens tritt die Reduction noch nicht ein, sondern erst wenn die Dämpfe beider Körper bei gesteigerter Hitze zusammentreffen. Dagegen vollzieht sich nach H. N. Warren[4]) die Reduction der Thonerde, sowie die der Oxyde von Beryllium, Chrom und Zirkonium zu den betreffenden Metallen beim Erhitzen derselben im Wasserstoffstrome in einem dünnen Kalkrohre vermittelst der Knallgasflamme. Ein Gemenge von Aluminium- und Kupferoxyd liefert hierbei mit Leichtigkeit Aluminiumbronze. Silicium- und Magnesiumoxyd liefsen sich dagegen bis jetzt noch nicht auf diesem Wege reduciren.

Ueber die reducirenden Eigenschaften des Aluminiums stellten A. Rossel und L. Frank[5]) eine gröfsere Reihe von Versuchen an. Aus geschmolzenem Natriummetaphosphat, $NaPO_3$, scheidet Aluminium freien Phosphor ab, der an der Luft mit Flamme verbrennt, bei Ausführung der Reaction im Wasserstoffstrome im Rohre aber abdestillirt. Aehnlich werden die freie

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 441. — [2]) Compt. rend. 119, 16. — [3]) Ibid. 119, 937. — [4]) Chem. News 70, 102. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 52.

Metaphosphorsäure, das Phosphorpentoxyd, sowie die Phosphate des Calciums und Magnesiums reducirt. Im Rückstande bleibt ein Aluminiumphosphid Al_3P_5.

Auch die Sulfate der Erdalkalien werden, und zwar mit explosionsartiger Heftigkeit, unter Abscheidung von Schwefel reducirt, ebenso die Chloride, zuweilen unter Auftreten von freiem Chlor.

Der Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gange der Analyse wird bekanntlich in der gewöhnlichen Praxis des Laboratoriums illusorisch gemacht durch den nie fehlenden Thonerdegehalt der als Reagens dienenden Natronlauge. G. Neumann[1]) vermeidet nun diesen Uebelstand durch Anwendung von Barytwasser an Stelle der Natronlauge:

Aus dem mit Baryumcarbonat erhaltenen Niederschlage der Gruppe Fe, Al, Cr wird das Aluminium mit Barytwasser ausgezogen, aus dem Filtrate das Baryum durch Schwefelsäure entfernt und die Lösung mit Ammoniak überschichtet. Bei Anwesenheit von Aluminium zeigt sich an der Grenze beider Flüssigkeitsschichten eine weifse Zone.

Familie III, Nebengruppe: Ga, In, Tl.

Die Arbeiten aus dem Gebiete dieser Gruppe beschränken sich auch in diesem Jahre auf das Thallium.

Lepierre[2]) hatte im vorigen Jahre das Atomgewicht des Thalliums neu bestimmt und den Werth 203,62 (O = 15,96) gefunden. Gegenüber einigen von Clarke[3]) geäufserten Bedenken hält er auch jetzt noch[4]) an dieser Zahl fest. Wenn er bei dieser Gelegenheit die Frage aufwirft, wie weit man überhaupt die Lehre von der Unveränderlichkeit der Atomgewichte aufrecht erhalten und über Decimalen streiten könne, angesichts der Thatsache, dafs Schützenberger das Atomgewicht des Nickels und Kobalts je nach den Versuchsbedingungen um eine ganze Einheit schwankend fand[5]), so mufs betont werden, dafs der angeführte Fall durchaus nicht in dem Mafse sichergestellt ist, dafs sich Schlüsse von solcher Tragweite darauf gründen liefsen.

Das Thalliumtrijodid, TlJ_3, krystallisirt, wie H. L. Wells und S. L. Penfield[6]) fanden, aus weingeistiger Lösung in rhombischen Formen, die isomorph sind mit den Trihalogenverbindungen der Alkalien, namentlich mit CsJ_3 und RbJ_3. Dies legte den Gedanken nahe, dafs TlJ_3 gleich jenen ein Additionsproduct $TlJ.J_2$ ist und dafs das Thallium möglicherweise als ein einwerthiges

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 15, 53. — [2]) Jahrb. d. Chem. 3, 95. — [3]) Amer. Chem. Journ. 1894, Nr. 3. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11, 423. — [5]) Vergl. dagegen Winkler's Resultate unter Fam. VIII. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 312.

Metall in die erste natürliche Familie gehört. Die dort vorhandenen Lücken weisen auf die Atomgewichte 170 und 220 hin, Thallium könnte also ein Gemisch der beiden entsprechenden Elemente darstellen. Die zur Prüfung dieser etwas kühnen Hypothese unternommene Fractionirung gröfserer Mengen von Thallium durch Fällung ergab jedoch die Identität der Endglieder beider Reihen und das seitherige Atomgewicht für beide.

Ein saures Thallocarbonat, $TlHCO_3$, erhielt G. Giorgis[1]) durch Verdunsten einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung von Thalliumoxydul in Kohlensäureatmosphäre.

Von Hypophosphaten des Thalliums hat A. Joly[2]) durch doppelte Umsetzung die Verbindungen $Tl_2H_2P_2O_6$ und $Tl_4P_2O_6$ dargestellt.

Familie IV, Hauptgruppe: C, Si, Ti, Zr, Ce, Th.

In Bezug auf das Atomgewicht des Kohlenstoffs hat J. A. Wanklyn[3]) die überraschende Behauptung ausgesprochen, dafs dasselbe nicht, wie heute angenommen wird, rund 12, sondern nur halb so grofs, also = 6 sei. Diese Ansicht stützt er auf die Dampfdichtebestimmungen einer Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die er aus russischen Erdölen durch Fractionirung absonderte, und für welche er Molekularformeln mit halben Kohlenstoffatomen, wie $C_{8\frac{1}{2}}H_{17}$ und dergleichen berechnete. Wohl mit Recht wurde ihm von Odling, Friedel u. A. entgegengehalten, dafs der Beweis der Einheitlichkeit seiner Fractionen doch nicht mit der Sicherheit erbracht sei, dafs sich ein Schlufs von solcher Tragweite darauf gründen liefse. Da die Formel des Kohlenoxyds nach Wanklyn C_2O zu schreiben wäre, ist er genöthigt, den Kohlenstoff dreiwerthig anzunehmen und dem Kohlenoxyd die Constitutionsformel

$$\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix} \!\!> O$$

zu geben, wogegen u. A. eingewendet werden kann, dafs im periodischen Systeme für ein dreiwerthiges Element mit dem Atomgewichte 6 und den Eigenschaften des Kohlenstoffs durchaus kein Platz aufzufinden ist.

Die Chemie des Kohlenstoffs und namentlich diejenige der interessanten Carbide hat im verflossenen Jahre wesentliche Bereicherungen erfahren, dank namentlich den schönen Versuchen Moissan's unter Anwendung seines elektrischen Ofens.

So gelang es ihm[4]), den Kohlenstoff zu verdampfen, was ohne vorherige Schmelzung geschah, und wieder als Graphit zu ver-

---

[1]) Atti d. R. Acc. dei Lincei; Rendic. 1894, II. Sem., 104. — [2]) Compt. rend. 118, 649. — [3]) Chem. News 70, 88. — [4]) Compt. rend. 119, 776.

dichten. Er hält es für möglich, durch gesteigerten Druck Verflüssigung und dann beim Erkalten Diamantbildung zu erzielen.

Moissan[1]) nahm ferner seine Versuche zur Darstellung von Diamant wieder auf[2]), indem er mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen möglichst rasch abkühlte, so dafs die Erkaltung im Inneren unter dem Drucke der entstandenen festen Rinde vor sich gehen mufste. Am geeignetsten erwies sich als Kühlbad geschmolzenes Blei. Aus der Eisenschmelze liefsen sich verhältnifsmäfsig grofse wasserklare Diamanten vom spec. Gew. 3,5 erhalten, die Rubin ritzten und bei 900° zu Kohlensäure verbrannten. Auch die äufseren Eigenschaften der Krystalle, die gerundeten Kanten derselben, die theils spiegelnden, theils grubigen Flächen, sowie das freiwillige Zerspringen einzelner, erinnerten in jeder Hinsicht an die natürlichen Diamanten.

Auch über Darstellung eines quellbaren Graphits berichtet Moissan[3]), und H. N. Warren[4]) über die Verschiedenheit im Aussehen und in dem Grade der Verbrennlichkeit der aus verschiedenen Metallen abgeschiedenen Graphite.

Auch Moissan[5]) hat die verschiedenen Varietäten des Graphits einem näheren Studium unterworfen. Im Allgemeinen ist der Graphit um so reiner und widerstandsfähiger, je höher seine Bildungstemperatur lag.

Ueber die Darstellung eines Aluminiumcarbids durch Moissan wurde schon oben (S. 91) berichtet; in ähnlicher Weise gelang es dem Genannten[6]), durch Erhitzen eines Gemenges von amorphem Bor, Zuckerkohle und Kupferspänen im Tiegel des elektrischen Ofens und Auflösen der erkalteten Schmelze in Salpetersäure Borocarbid, B_6C, zu erhalten, das sich als identisch mit der schon früher von Joly beschriebenen Verbindung erwies. Es bildet schwarze glänzende Krystalle vom spec. Gew. 2,51, deren Härte so bedeutend ist, dafs sie als Schleifmittel für den Diamanten und selbst zum Schneiden desselben dienen können; das Borocarbid übertrifft also hierin selbst das Siliciumcarbid.

Calciumcarbid, C_2Ca, stellte Moissan[7]) in gröfserer Menge dar durch Erhitzen von gebranntem Marmor mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Es wurde als homogen geschmolzene, schwarze Masse vom spec. Gew. 2,22 (bei 18°) erhalten, die spaltbar mit krystallinischem Gefüge ist. Unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln, wird sie durch Chlor, Brom oder Jod in höherer Temperatur zersetzt, z. B.

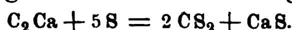


$$C_2Ca + Cl_2 = CaCl_2 + C_2;$$

---

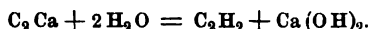
1) Compt. rend. 118, 320. — 2) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 71. — 3) Bull. soc. chim. [3] 11, 837. — 4) Chem. News 69, 291. — 5) Compt. rend. 119, 976, 1245. — 6) Ibid. 118, 556. — 7) Ibid. 118, 501.

auch Schwefeldampf greift bei 500° unter Erglühen der Masse an:



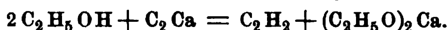
$$C_2Ca + 5S = 2CS_2 + CaS.$$

Am bemerkenswerthesten ist jedoch, daſs das Calciumcarbid in Berührung mit Quecksilber von Wasser unter Entwickelung von Acetylen zersetzt wird:



$$C_2Ca + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Die Umsetzung geht so glatt vor sich, daſs sie sich als bequeme Darstellungsmethode des Acetylens empfiehlt. Entsprechend liefert absoluter Alkohol im Rohre bei 180° Acetylen und Calciumäthylat:



$$2C_2H_5OH + C_2Ca = C_2H_2 + (C_2H_5O)_2Ca.$$

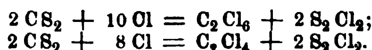
Nach De Forcrand[1]) liegt jedoch hier kein Aethylat vor, sondern Verbindungen von Calciumoxyd mit Alkohol vom Typus $n CaO + n' C_2H_5OH$, in denen also der Alkohol etwa die Rolle des Krystallwassers spielt.

In kaltem, gesättigtem Chlorwasser tritt ebenfalls zunächst Entwickelung von Acetylen ein, das sich dann unter Feuererscheinung mit Chlor verbindet. Sauerstoff führt bei dunkler Rothgluth in $CaCO_3$ über, ein Vorgang, der vielleicht einmal geologische Bedeutung hatte, insofern er als Kohlensäurequelle in Betracht kommen konnte.

Entsprechend wie die Calciumverbindung wurden auch Strontiumcarbid, $d = 3{,}75$, und Baryumcarbid, $d = 3{,}19$, von Moissan[2]) dargestellt.

Die Art der Zersetzung dieser Carbide durch Wasser läſst sie als die Acetylenverbindungen der Erdalkalimetalle erscheinen, wie schon Maquenne[3]) für das Kohlenstoffbaryum fand. Das entsprechende Carbid oder die Acetylenverbindung des Quecksilbers C_2Hg hat im vorigen Jahre E. Keiser[4]), in diesem Jahre R. T. Plimpton und M. W. Travers[5]) beschrieben; auſserdem erhielt Keiser aus Acetylen und Sublimatlösung das nicht explosive $C_2(HgCl)_2 . {}^1/_2 H_2O$, das mit Säuren kein Acetylen entwickelt.

Ueber eine eigenthümliche Synthese von Dicarboniden, Körpern mit zwei verketteten Kohlenstoffatomen, aus Schwefelkohlenstoff berichtet Victor Meyer[6]). Es scheint hiernach beim Chloriren von Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen zwischen 20 und 40° in beschränktem Maſse die Bildung von Perchloräthan und Perchloräthylen stattzufinden, vielleicht entsprechend den Gleichungen:



$$2CS_2 + 10Cl = C_2Cl_6 + 2S_2Cl_2;$$
$$2CS_2 + 8Cl = C_2Cl_4 + 2S_2Cl_2.$$

---

[1]) Compt. rend. **119**, 1266. — [2]) Ibid. **118**, 683. — [3]) Jahrb. d. Chem. **2**, 213. — [4]) Amer. Chem. Journ. **15**, 535. — [5]) Journ. Chem. Soc. **65**, 264. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3160.

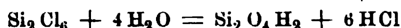
Ein festes Kohlensäurehydrat erhielt Villard[1]) durch Zusammenbringen von Wasser und flüssiger Kohlensäure im Rohre und Verdunstenlassen des Ueberschusses der letzteren nach Bildung des festen Hydrats. Ganz entsprechend wurde auch ein Hydrat des Stickoxyduls dargestellt.

Das Kohlensäurehydrat hat nach Villard die Zusammensetzung $CO_2 . 6 H_2O$ und entspricht somit den Hydraten $N_2O . 6 H_2O$, $SO_2 . 6 H_2O$ und $CH_3Cl . 6 H_2O$[2]).

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft schlagen Fl. Kratschmer und E. Wiener[3]) vor, als Absorptionsmittel Alkalilauge statt Baryt- oder Kalkwasser zu verwenden und den Ueberschufs unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurückzutitriren.

Unter den neuen Arbeiten zur Chemie des Siliciums ist vor Allem eine Abhandlung von L. Gattermann und K. Weinlig[4]) zu nennen, die sich namentlich mit den Chlorverbindungen dieses Elementes beschäftigt.

Aus rohem Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf das rohe Silicium, wie es durch Magnesium aus Siliciumdioxyd reducirt wird, bei 300 bis 310°, konnten durch Fractionirung etwa 20 Proc. reines Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6, abgeschieden werden. Dasselbe erstarrte in der Kältemischung zu grofsen Krystallblättern, die, wie auch Friedel fand, bei —1° schmelzen. Mit Chlorbenzol und Natrium entstand statt des erwarteten, noch unbekannten Hexaphenylderivats $Si_2(C_6H_5)_6$ das bei 231° schmelzende Siliciumtetraphenyl, $Si(C_6H_5)_4$. Ueberhaupt scheint in der Siliciumreihe eine ausgesprochene Neigung zur Bildung der Tetraderivate vorhanden zu sein. An feuchter Luft entstand aus dem Hexachlorid Silicooxalsäure nach der Gleichung



$$Si_2Cl_6 + 4 H_2O = Si_2O_4H_2 + 6 HCl$$

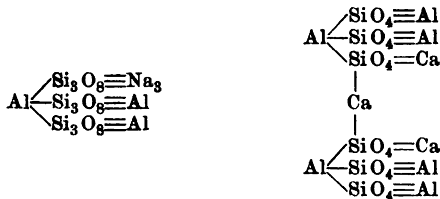
in fast reinem Zustande.

Unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf rohes Silicium fand sich ferner noch eine bei 210 bis 215° siedende Fraction, das Siliciumoctochlorid, Si_3Cl_8, also Silicoperchlorpropan. Dasselbe erstarrt bei —12° noch nicht; es zersetzt sich mit Wasser lebhaft unter Bildung einer unlöslichen, stark reducirenden Säure, die als Silicomesoxalsäure, $SiOOH . SiO . SiOOH$ (bezw. deren inneres Anhydrid) anzusprechen ist. Sie explodirt im trockenen Zustande weit lebhafter als die Silicooxalsäure. Die Entstehung beider siliciumreicherer Chloride dürfte auf eine Ein-

[1]) Compt. rend. 119, 368. — [2]) Für letztere wird meist die Zusammensetzung $SO_2 . 7 H_2O$ und $CH_3Cl . 9 H_2O$ angegeben (Ref.). — [3]) Monatsh. f. Chem. 15, 429. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1943.

wirkung des Tetrachlorids auf Silicium zurückzuführen sein: $3\,SiCl_4 + Si = 2\,Si_2Cl_6$; $2\,SiCl_4 + Si = Si_3Cl_8$. Ueber die Bestimmung der Kieselsäure liegt eine nicht wesentlich Neues enthaltende Notiz von A. Cameron[1]) vor; G. Gore[2]) berichtet über die Fähigkeit der pulverförmigen Kieselsäure, namentlich aus alkalischen Lösungen gelöste Salze aufzunehmen.

Zur Constitution der natürlichen Silicate liefert F. W. Clarke[3]) einen schätzenswerthen Beitrag durch eine Abhandlung über die Constitution der Zeolithe. Als Grundlage der entwickelten Hypothese wird angenommen, dafs die complexen Aluminiumsilicate Substitutionsderivate einfacher normaler Salze, wie $Al_4(SiO_4)_3$, $Al_4(Si_3O_8)_3$, sind, und dafs die vierbasischen Säureradicale SiO_4 und Si_3O_8 sich gegenseitig ersetzen können. So läfst sich bei den Feldspathen die Natriumverbindung Albit, $AlNaSi_3O_8$, als erstes Substitutionsderivat des unbekannten Salzes $Al_4(Si_3O_8)_3$ und der Anorthit, $Al\overset{1}{ca}SiO_4$, als das Calciumderivat des unbekannten $Al_4(SiO_4)_3$ auffassen. Verdreifacht man die einfachste Formel, so erhält man für die beiden Feldspathe die Ausdrücke:



Unter der Annahme, dass das Natriumsalz durch die entsprechende Orthoverbindung, das Calciumsalz durch das analoge Trisilicat ersetzt werden kann, lassen sich aus obigen Formeln diejenigen mancher Zeolithe leicht ableiten. Betrachtet man vorübergehend alles Wasser in den Zeolithen als Krystallisationswasser und bezeichnet die Gruppen SiO_4 und Si_3O_8 durch das allgemeine Symbol X, so fällt die Mehrzahl der in Betracht kommenden Mineralien unter eine der zwei nachstehenden Gruppen:



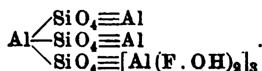
So gehört der Thomsonit, $Al_6(SiO_4)_6(CaNa_2)_3 . 7\,H_2O$, in die erste, der Natrolith $Al_2(SiO_4)_3Na_2H_4$, in die zweite Gruppe.

Für den Topas kommen P. Jannasch und J. Locke[4]) auf Grund ihrer Analysen, die namentlich den Wassergehalt dieses

---

[1]) Chem. News 69, 171. — [2]) Ibid. 69, 22. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 267; Sill. Amer. Journ. of Science [3] 48, 187. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 321.

Minerals sicher festgestellt haben, zu der Auffassung, dafs derselbe ein Aluminiumorthosilicat $Al_4(SiO_4)_3$ darstellt, in welchem ein Atom Aluminium durch drei einwerthige Gruppen AlF_2 oder auch $Al(OH)_2$ ersetzt ist, so dafs die Structurformel des Topases zu schreiben ist:



Kritische Studien E. A. Schneider's[1]) auf dem Gebiete der Chemie des Titans hatten kein sicheres positives Ergebnifs und beweisen aufs Neue die grofsen Schwierigkeiten, die dieses Element der experimentellen Forschung entgegenstellt.

Reines Zirkontetrachlorid, $ZrCl_4$, glaubt F. P. Venable[2]) durch Erhitzen des gewöhnlichen Zirkonchlorids, das stets Oxychlorid enthalten soll, erhalten zu haben.

Zur Trennung des Zirkoniums, namentlich von Eisen und Aluminium, kann man dasselbe nach Ch. Baskerville[3]) analog dem Zinn und Titan durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure als Hydroxyd ausfällen.

Beiträge zur Chemie des Cers lieferten L. M. Dennis und W. H. Magee[4]), sowie G. Bricout[5]). Die Trennung des Cers vom Didym führten die Erstgenannten nach Debray durch Erhitzen der Nitrate aus, doch verwendeten sie das schon bei 231° schmelzende Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat und erhitzten mehrere Stunden auf 300°. Es wird zwar hierbei nicht alles Cer als Oxyd erhalten, vielmehr bleibt ein Theil beim Didymnitrat in der Lösung, aber das gewonnene Ceroxyd ist frei von Didym. Von allen bekannten Reactionen auf Cer ist die von Lecoq de Boisbaudran angegebene die genaueste; die Lösung des Gemisches seltener Erden wird mit verdünntem Ammoniak bis eben zur beginnenden Trübung versetzt und wenig Wasserstoffsuperoxyd zugefügt, wodurch die schwach basische Cererde als orangefarbener Niederschlag fällt. Es läfst sich so noch $^1/_{100}$ mg Ceroxyd nachweisen. Das Cerhydroxydul, $Ce_2(OH)_6$, ist weifs, geht aber durch Oxydationsmittel, auch schon durch den Sauerstoff der Luft, in ein purpurfarbenes Zwischenproduct und dann in das intensiv gelbe Hydroxyd $Ce(OH)_4$ über.

G. Bricout benutzt zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym die Elektrolyse einer Lösung von Cercarbonat in Chromsäure. Die erhaltene Verbindung $CeO_2 . 2CrO_3 . 2H_2O$ wird durch Wasser in Chromsäure und Cerhydroxyd zersetzt. Lanthan und Didym geben bei der Elektrolyse keinen Niederschlag.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 81. — [2]) Amer. Chem. Journ. **16**, 469. — [3]) Ibid. **16**, 475. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 250. — [5]) Compt. rend. **118**, 145.

Aus Lösungen von Thoriumsalzen fällt nach L. M. Dennis und F. L. Kortright[1]) durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium, KN_3, ein Niederschlag, der vorwiegend aus Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4$, besteht; sie glauben, dafs diese Reaction als Trennungsmethode des Thoriums von anderen seltenen Erden Bedeutung erlangen wird.

Für das sogenannte Thoriummetaoxyd nimmt J. Locke[2]) die Formel Th_3O_5 an, also nicht jene des gewöhnlichen Oxyds ThO_2; es gelang ihm, auch das entsprechende Hydroxyd $Th_3O_5 . H_2O$ zu erhalten. Gewöhnliches Thoriumoxyd im Wasserstoffstrome geglüht, lieferte die der Bildung von Th_3O_5 entsprechende Menge Wasser. Das letztere erscheint sonach als ein intermediäres Oxyd $2ThO_2 . ThO$, sein Hydrat als $2ThO_2 . Th(OH)_2$.

Die Schwefelverbindungen des Thoriums sind von Gerh. Krüfs[3]), zum Theil in Gemeinschaft mit C. Volck[4]), wiederholt untersucht worden. Es ergab sich dabei, dafs bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thorerde in Rothglühhitze im Wesentlichen ein durch abgeschiedenen Kohlenstoff schwarz gefärbtes Thoriumoxysulfid, ThOS, entsteht, dem vielleicht geringe Mengen Thoriumsulfür, ThS, beigemengt sind.

Auch Thoriumdoppelhalogenverbindungen, wie Kaliumthoriumchlorid oder Ammoniumthoriumchlorid, liefern mit Schwefelwasserstoff in Glühhitze das Oxysulfid ThOS, da beim Eindampfen der betreffenden Salzlösungen stets Oxychloride entstehen. Das so erhaltene Oxysulfid ist hellbraun gefärbt.

Ein secundäres Thoriumphosphat, $Th(HPO_4)_2 . H_2O$, hat C. Volck[5]) als voluminösen weifsen Niederschlag, das entsprechende Vanadat, $Th(HVO_4)_2 . 5H_2O$, als lockere grüngelbe Fällung erhalten. In beiden Fällen ist die Abscheidung eine vollständige und charakteristische.

Familie IV, Nebengruppe: Ge, Sn, Pb.

Zur Chemie des Germaniums hat dieses Jahr gleich dem vorigen neue Mittheilungen nicht gebracht.

Ueber das verschiedene Verhalten und die verschiedene Structur des aus den Lösungen seiner Salze durch Zink oder Aluminium gefällten Zinns berichtet G. Buchner[6]). Ein sehr reines Zinnpulver gewinnt man nach dem gleichen Autor durch Einstellen von Zinkblechen in eine alkalische, mit Cyankalium versetzte Lösung von Zinnchlorür. Der mit Wasser gewaschene Zinn-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 35. — [2]) Ibid. 7, 345. — [3]) Ibid. 6, 49. — [4]) Ibid. 5, 75. — [5]) Ibid. 6, 161. — [6]) Chem.-Zeitg. 18, 1904.

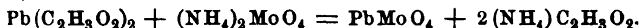
schwamm stellt nach dem Trocknen ein hellweifsgraues feines Pulver dar, das sich weder feucht noch trocken an der Luft oxydirt, während das aus neutraler oder saurer Lösung gefällte sowohl an feuchter, wie an trockener Luft Oxydation erleidet.

Ein weifses, in Ammoncarbonat lösliches Zinnsulfid beschreibt F. W. Schmidt[1]). Zinnsulfid, namentlich wenn es aus seinen Lösungen in Ammoniak in fein vertheilter Form gefällt wurde, löst sich in Ammoncarbonat und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren als sehr voluminöse weifse Fällung wieder abgeschieden. Die Analysen machen die Zusammensetzung $Sn_2S_3O . xH_2O$ ($= SnS_2 . SnOS . xH_2O$) wahrscheinlich, wonach der Niederschlag also Oxysulfid enthielte.

Die Ausscheidung glänzender Blättchen von metallischem Blei auf einem in einem verschlossenen Gefäfse in Bleinitratlösung befindlichen Stück blanken metallischen Bleies beobachtete J. B. Senderens[2]); die Erklärung der Erscheinung liegt darin, dafs eine gegossene Bleistange, in Folge der ungleichen Beschaffenheit ihrer Oberfläche und ihres Inneren, in einer chemisch auf sie einwirkenden Flüssigkeit ein richtiges galvanisches Paar bildet.

Hinsichtlich der quantitativen Bestimmung des Bleies durch Elektrolyse theilt A. Kreichgauer[3]) mit, dafs ihm die Abscheidung des Bleies als Bleisuperoxyd am besten gelang bei Anwendung eines Verhältnisses von 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 auf 7 Thle. Wasser; bei zweimaligem Waschen des Niederschlages mit Alkohol genügt dann ein fünf Minuten langes Trocknen bei 120°. Um das Bleisuperoxyd fester haften zu machen, empfiehlt A. Classen[4]), die als Anode dienende Platinschale im Inneren durch ein Sandstrahlgebläse zu mattiren; es können so mehrere Gramme des Superoxyds noch festhaftend auf je 100 qcm Oberfläche niedergeschlagen werden. Bei der Trennung gröfserer Mengen Blei von Kupfer schlägt man zweckmäfsig den gröfsten Theil des Bleies aus stark salpetersaurer Lösung nieder und dann erst den Rest desselben nebst dem Kupfer aus schwach saurer.

Eine volumetrische Bestimmung des Bleies gründet H. H. Alexander[5]) auf die Reaction:



$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + (NH_4)_2MoO_4 = PbMoO_4 + 2(NH_4)C_2H_3O_2.$$

Man fällt die heifse Lösung des Bleiacetats mit einer Auflösung von Ammonmolybdat von bekanntem Gehalte und ermittelt das Ende der Reaction durch eine Tüpfelprobe mit Tanninlösung als Indicator; die eintretende intensive Gelbfärbung zeigt einen Ueberschufs an Molybdatlösung an.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2739. — 2) Bull. soc. chim. [3] 11, 424, 1163. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 315. — 4) Ibid. 27, 163. — 5) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 47, 199.

Ein Doppelsalz von Bleijodid mit Lithiumjodid, gelbe, undurchsichtige, beim Erwärmen unter Wasserverlust roth werdende Krystalle der Formel $PbJ_2 . LiJ . 5H_2O$ erhielt A. Bogorodsky[1].

Polyplumbate des Calciums hat G. Kafsner[2]) dargestellt; neben dem Orthoplumbat des Calciums, Ca_2PbO_4, wurde auch das Diplumbat $H_2CaPb_2O_6$, sowie ein Triplumbat $H_2CaPb_3O_8$ erhalten. Die Säuren $H_4Pb_2O_6 = H_4PbO_4 . PbO_2$ und $H_4Pb_3O_8 = H_4PbO_4 . 2PbO_2$ entsprechen den von der Orthokieselsäure, H_4SiO_4, sich ableitenden Polykieselsäuren.

Familie V, Hauptgruppe: N, P, As, Sb, Bi.

Die Chemie des Stickstoffs hat auch auf anorganischem Gebiete im abgelaufenen Jahre vielfach Bearbeitung und Förderung erfahren.

Die Wahrnehmung Lord Rayleigh's, dafs der elementare Stickstoff etwas andere Dichte zeige, je nachdem er aus der Luft oder aus seinen Verbindungen abgeschieden wurde, ist der Anstofs zu der Untersuchung von Lord Rayleigh und Ramsay geworden, welche die Gegenwart eines neuen Gases, des Argons, in der atmosphärischen Luft ergab[3].

T. L. Phipson[4]) weist dem Stickstoff die Rolle einer ursprünglichen Atmosphäre zu, der sich dann in Folge vulkanischer Thätigkeit Kohlensäure beimengte, welche zuerst pflanzliches und dann in Folge der Sauerstoffproduction durch die Pflanze auch animalisches Leben ermöglichte.

Ueber flüssige atmosphärische Luft macht J. Dewar[5]) genauere Mittheilungen. Flüssige Luft zeigt den Siedepunkt —190°; beim Verdampfen entweicht zunächst reiner Stickstoff, der um 10° niedriger siedet als Sauerstoff, und erst dann Sauerstoff, wobei die Farbe von Blafsblau in Tiefblau übergeht.

Im flüssigen Sauerstoff gekühlt und durch Evacuiren zum raschen Verdampfen gebracht, erstarrt die Luft zu einem klaren Eis; der Stickstoff allein zu einer weifsen Krystallmasse, während reiner Sauerstoff bis jetzt nicht fest erhalten werden konnte.

Mit Hülfe von diesen verflüssigten Gasen wurden Temperaturen bis zu —200° erreicht. Es zeigte sich hierbei, dafs ein glimmender Holzspan über trockenem, flüssigem Sauerstoff von —200° erlischt, während Schwefel weiterbrennt. Alkohol erstarrt zu einem harten

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem Ges. 26, 216. — [2]) Arch. Pharm. 232, 375. — [3]) Näheres s. oben S. 69 unter „Elemente". — [4]) Chem. News 69, 207. — [5]) Ibid. 69, 29—33, 39—40.

durchsichtigen Eise. Taucht man eine galvanische Säule aus Kohle und Natrium ein, so hört der Strom fast augenblicklich auf.

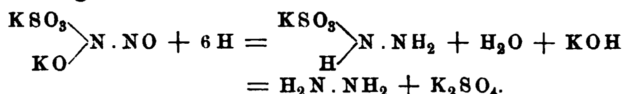
Nach Versuchen von Berthelot und Vieille[1]) erfolgt die Zersetzung des stickstoffwasserstoffsauren Ammoniums bei der Explosion nach der Gleichung:



$$2\,N_3\,.\,NH_4 = 3\,N_2 + H_2 + 2\,NH_3.$$

Die Temperatur berechnen sie zu 1350 bis 1500°, die von 1 kg Salz entwickelte Gasmenge (auf 0° und 760 mm reducirt) zu 1148 Liter. Auch die Quecksilberverbindungen $(N_3)_2\,Hg$ und $N_3\,Hg$ sind aufserordentlich explosiv.

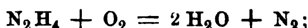
Ueber eine Bildungsweise von Hydrazin auf anorganischem Wege berichtet P. Duden[2]). Suspendirt man das nach Raschig's Angaben frisch dargestellte Stickoxydkaliumsulfit, $K_2\,SO_3\,.\,N_2\,O_2$, in Eiswasser und versetzt mit überschüssigem Natriumamalgam, so bildet sich, neben Hyponitrit, eine stark reducirende Lösung, die nach dem Ansäuern Hydrazinsalz liefert, wohl nach der Gleichung:



$$\begin{matrix}KSO_3\\KO\end{matrix}\!\!>N\,.\,NO + 6\,H = \begin{matrix}KSO_3\\H\end{matrix}\!\!>N\,.\,NH_2 + H_2O + KOH$$
$$= H_2N\,.\,NH_2 + K_2SO_4.$$

Das zunächst entstehende Zwischenproduct konnte noch nicht näher untersucht werden; die Lösung lieferte mit Benzaldehyd bei 93° schmelzendes Benzalazin, $C_{14}\,H_{12}\,N_2$.

Zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins in seinen Salzen giebt Jul. Petersen[3]) zwei Methoden an. Die eine beruht auf der Oxydation mittelst alkalischer Kupferlösung und Aufsammeln des entwickelten Stickstoffs:



$$N_2H_4 + O_2 = 2\,H_2O + N_2;$$

die andere auf der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, wobei, unter Einhaltung der bestimmten Vorschrift, die Zersetzung nach der Gleichung



$$17\,N_2H_4 + 13\,O = 13\,H_2O + 14\,NH_3 + 10\,N_2$$

verläuft.

Ueber die Metalldoppelsalze des Diammoniums und Diamids liegt jetzt die ausführliche Mittheilung von Th. Curtius und F. Schrader[4]) vor. Wie das Ammoniak vom hypothetischen einwerthigen Radicale Ammonium, so lassen sich die Hydrazinsalze von einem gleichfalls hypothetischen zweiwerthigen Radicale Diammonium $(NH_3\,.\,NH_3)''$ ableiten; so ist z. B. $N_2H_4\,.\,H_2SO_4 = (NH_3\,.\,NH_3)\,SO_4$. Wie das Ammonium als Analogon der Alkalimetalle

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 2, 339. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27. 3498. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 1. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 50, 311.

erscheint, so läfst sich andererseits das Diammonium als ein solches der zweiwerthigen Erdalkalien auffassen; ein Vergleich, der durch die Schwerlöslichkeit des Sulfates und das Unvermögen, Alaune zu bilden, unterstützt wird. Andererseits zeigt das Diammonium aber auch die Fähigkeit, als einwerthiges Radical $(NH_3 . NH_2)'$ aufzutreten, und zwar sind diese letzteren Verbindungen die beständigeren. So zerfällt das Hydrat $N_2H_4 . 2H_2O$ beim Eindampfen seiner Lösung in das unzersetzt siedende $N_2H_4 . H_2O = N_2H_5(OH)$, das Chlorid $N_2H_6Cl_2$ geht schon unter 100° durch Salzsäureabgabe in N_2H_5Cl über.

Nun bildet bekanntlich Ammonium mit Metallsulfaten vorzugsweise zwei Reihen von Salzen: die Alaune, $R'''(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$, und Doppelsalze mit Sulfaten zweiwerthiger Metalle von der allgemeinen Formel $(NH_4)_2SO_4 . R''SO_4 . 6H_2O$. Ammoniak dagegen bildet mit Metallsulfaten Doppelsalze der Typen $R''SO_4 . 2NH_3$, $R''SO_4 . 4NH_3$ und $R''SO_4 . 6NH_3$. Auch vom Hydroxylamin, bezw. Hydroxylammonium $NH_3(OH)$ sind Alaune $R'''(NH_3OH)(SO_4)_2 . 12H_2O$ und ein Doppelsalz $MgSO_4 . (NH_3OH)_2SO_4 . 6H_2O$ bekannt.

Das zweiwerthige Diammonium N_2H_6 nun vermag anscheinend keine Doppelsulfate zu bilden, das einwerthige N_2H_5 dagegen zwar keine Alaune, wohl aber Doppelsulfate des Typus $M''SO_4 . (N_2H_5)_2SO_4$, die jedoch, wohl in Folge ihrer Schwerlöslichkeit, sämmtlich wasserfrei krystallisiren. Alle diese Salze, selbst das Ferrosalz, sind sehr beständig. Dargestellt wurden solche, in denen $M'' =$ Cu, Ni, Co, Mn, Cd und Zn war, nicht aber Mg.

Den Ammoniakverbindungen vom Typus $R''SO_4 . 4NH_3$ entsprechen solche des Diamids $R''SO_4 . 2N_2H_4$, jenen des Typus $R''SO_4 . 6NH_3$ die Diamid-Doppelsalze $R''SO_4 . 3N_2H_4$. Es stimmen also die einander entsprechenden Ammoniak- und Diamidverbindungen hinsichtlich der Zahl der in der Molekel derselben enthaltenen Stickstoffatome überein, da je eine N_2H_4-Gruppe für zwei Gruppen NH_3 eintritt. Dargestellt wurden solche vom ersten Typus mit $R'' =$ Zn oder Cd, solche vom zweiten mit $R'' =$ Zn, Cd, Ni und Co.

Die Doppelchloride des Diammoniums und Diamids entsprechen den Typen:

1. $N_2H_5Cl . R''Cl_2$ und $(N_2H_5Cl)_2 . R''Cl_2$, analog den Ammoniumverbindungen $NH_4Cl . R''Cl_2$ und $(NH_4Cl)_2 . R''Cl_2$. Hier war $R'' =$ Hg, Cd, Zn und Sn. Selbst aus sauren Lösungen konnten nie Doppelsalze des $(N_2H_6)Cl_2$ erhalten werden.

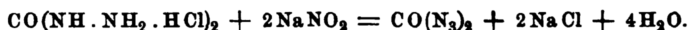
2. $R''Cl_2 . 2N_2H_4$, entsprechend den Ammoniakverbindungen $R''Cl_2 . 4NH_3$.

Das Diamid N_2H_4 fungirt also auch in den Chloriden $R''Cl_2 . 2N_2H_4$ als zweiwerthiges Radical, dessen Structur angenommen

werden kann als $=\overset{V}{N}H_2-\overset{III}{N}H_2$. Die Versuche zur Abscheidung des freien Diamids aus diesen Salzen waren bis jetzt erfolglos.

Weitere Arbeiten von Curtius, in Gemeinschaft mit K. Heidenreich ausgeführt, über Hydrazide der Kohlensäure und geschwefelten Kohlensäuren[1]) gehören mehr in das Gebiet der organischen Chemie; jene über Stickstoffkohlenoxyd und Diharnstoff[2]) mag zum Theil jedoch mit gleichem Rechte hier besprochen werden, wie im organischen Theile.

Das Stickstoffkohlenoxyd oder Carbazid, CON_6, das Analogon des Chlorkohlenoxyds, $COCl_2$, bildet sich beim Behandeln von salzsaurem Carbohydrazid mit Natriumnitrit in wässeriger Lösung in der Kälte:



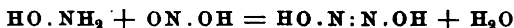
$$CO(NH.NH_2.HCl)_2 + 2NaNO_2 = CO(N_3)_2 + 2NaCl + 4H_2O.$$

Die Verbindung stellt ein farbloses, bei der Berührung äufserst heftig explodirendes Oel dar, das aus Aether in langen spiefsigen Krystallen erhalten werden kann, die bei heller Belichtung meist schon spontan explodiren. Es ist aufserordentlich flüchtig und besitzt einen durchdringenden, betäubenden Geruch, der an Stickstoffwasserstoff und Chlorkohlenoxyd erinnert. Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung führt glatt in Carbanilid und Stickstoffwasserstoff über:



$$CO(N_3)_2 + 2C_6H_5NH_2 = CO(C_6H_5NH)_2 + 2N_3H.$$

Zur Kenntnifs des Hydroxylamins sei hier zunächst (auf Wunsch des früheren Bearbeiters dieses Theiles des Jahrbuches) nachträglich noch darauf hingewiesen, dafs schon vor dem Erscheinen der Untersuchungen von C. Paal, A. Thum, S. Tanatar[3]) durch W. Wislicenus[4]) gezeigt wurde, dafs bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf salpetrige Säure die untersalpetrige Säure als Zwischenproduct entsteht:



$$HO.NH_2 + ON.OH = HO.N:N.OH + H_2O$$

und in Form des schön gelben, verhältnifsmäfsig beständigen Nitrosylsilbers, $Ag_2N_2O_2$, gefafst werden kann.

Hydroxylamin ist nach C. A. Lobry de Bruyn[5]) bis zu + 15° noch ziemlich beständig, von 20 bis 30° ab beginnt jedoch die Zersetzung; derselbe berichtet ferner[6]) über einige Reactionen des freien Hydroxylamins, welche das starke Reductionsvermögen dieses Körpers darthun.

Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallsalzen, wie solche schon H. Goldschmidt und K. L. Syngros[7]) erhielten, stellte

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 55. — [2]) Ibid. 27, 2684. — [3]) Vgl. Jahrb. d. Chem. 3, 77. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 771. — [5]) Ibid. 27, 967. — [6]) Chem. News 70, 111. — [7]) Jahrb. d. Chem. 3, 93.

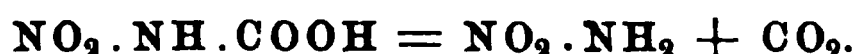
Wold. Feldt[1]) dar; beschrieben werden $CoCl_2.2NH_2.OH$, $CoSO_4.NH_2OH.2H_2O$, $CoOCl.2NH_2OH$, $CoCl_3.6NH_2OH$, $Co_2(C_2O_4)_3.12NH_2OH$, $MnCl_2.2NH_2OH$ und $MnSO_4.NH_2OH.2H_2O$.

Ueber Nitramid, $NO_2.NH_2$, berichten Joh. Thiele und A. Lachman[2]). Nitrocarbaminsaures Kalium, erhalten aus Nitrourethan und methylalkoholischer Kalilösung, zerfällt beim Lösen in Wasser augenblicklich in Kaliumcarbonat und Stickoxydul:



$$NO_2.NK.COOK = N_2O + K_2CO_3,$$

trägt man es aber in ein Gemisch von Eis und Schwefelsäure ein, so zerfällt die frei werdende Nitrocarbaminsäure in Nitramid und Kohlensäure:



$$NO_2.NH.COOH = NO_2.NH_2 + CO_2.$$

Beim Ausschütteln der Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren hinterbleibt Nitramid in schönen wasserhellen Prismen, durch Ligroïn wird es aus ätherischer Lösung in glänzenden weichen Blättern vom Schmelzpunkt 72° gefällt. Es ist schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur etwas flüchtig, leicht löslich in Aether, Alkohol, Wasser, Aceton, nur schwer in Benzol, nicht in Ligroïn. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer.

Seine Salze scheinen, wenigstens in Lösung, nicht existenzfähig zu sein, da es sehr leicht in Stickoxydul und Wasser zerfällt:



$$NO_2.NH_2 = N_2O + H_2O.$$

Ueber Stickoxydul macht P. Villard[3]) einige Angaben; so sind die kritischen Daten: Temp. 38,8°, Vol. 0,00436, Dichte 0,454, Druck 77,5 Atm. Das Hydrat hat die Zusammensetzung $N_2O.6H_2O$ (siehe oben S. 96).

Die Einwirkung von Stickoxyd auf Metalle hat F. Emich[4]) an einer Reihe von Beispielen geprüft und gefunden, dafs dieselbe im Allgemeinen analog jener des Sauerstoffs verläuft, doch kommt in einzelnen Fällen eine mäfsig oxydirende Wirkung zum Ausdruck; so bildet Pb nur PbO, nicht Pb_3O_4, Mo zunächst nur MoO_2 statt MoO_3, Cu statt CuO nur Cu_2O, Hg wird nicht oxydirt.

Ueber die Frage der Existenzfähigkeit des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids, N_2O_3, liegt eine sehr ausführliche und gründliche Untersuchung von G. Lunge und G. Porschnew[5]) vor, die zu dem Ergebnifs führte, dafs das Salpetrigsäureanhydrid sich (bei gewöhnlichem Druck) unter — 21° leicht aus Peroxyd und Stickoxyd bildet ($NO_2 + NO = N_2O_3$)

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 401. — [2]) Ibid. **27**, 1909. — [3]) Compt. rend. **118**, 646 und 1096. — [4]) Monatsh. f. Chem. **15**, 375. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 209.

und eine rein indigoblaue Flüssigkeit darstellt. Ueber die obengenannte Temperatur von — 21⁰ erwärmt, unterliegt es auch bei gesteigertem Druck dem Zerfall in seine Componenten; bei Uebergang in die Dampfform ist derselbe vollständig. Die Eigenschaften des so resultirenden Gemisches der beiden Bestandtheile sind jedoch in Bezug auf eine dritte Substanz vollkommen identisch mit denen, die dampfförmiges N_2O_3 besitzen müfste.

So liefert das aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelte Gasgemisch mit festem Ammoncarbonat Ammoniumnitrit, dessen Reindarstellung auf diesem Wege von P. P. L. Sörensen[1]) näher beschrieben wird.

In den Nitrate enthaltenden explodirenden Gemischen sollen nach A. Angeli[2]) diese sich erst in Nitrite verwandeln und letzteren sei in Folge ihrer gröfseren Zersetzbarkeit die Explosion mit Knall zuzuschreiben.

Eine Untersuchung über basische Nitrate hat Athanasesco[3]) begonnen; durch Erhitzen einer Lösung von Kupfernitrat im Rohre auf 300⁰ wurden smaragdgrüne durchsichtige Krystalle des schon von Gerhardt auf anderem Wege dargestellten Salzes $Cu(NO_3)_2 . 3CuO . 3H_2O$ erhalten.

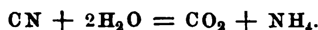
Zur analytischen Chemie der Stickstoffverbindungen liegen mehrere Beiträge vor; so von L. L. de Koninck[4]) zum qualitativen Nachweise des Ammoniaks mit Nefsler'schem Reagens, von G. Lunge und A. Lwoff[5]) zur Nachweisung und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren. Hiernach eignen sich zum Nachweise der salpetrigen Säure und Salpetersäure namentlich die colorimetrische Bestimmung der ersteren mittelst eines Gemisches von α-Naphtylamin und Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung, der letzteren mittelst Brucinlösung.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten, Nitro- und Nitrosoverbindungen auf nassem Wege reducirt M. Krüger[6]) mit Zinnchlorür und schwammförmigem Zinn und destillirt das gebildete Ammoniak aus der alkalisch gemachten Lösung ab. Um den Stickstoff in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten nach Kjeldahl's Methode zu bestimmen, empfiehlt sich nach Krüger[7]) der Zusatz von Chromsäure zu der Schwefelsäure. Es soll dann selbst bei den schwer zerstörbaren Derivaten der Pyridin- und Chinolinreihe ein Erhitzen von 15 bis 30 Minuten genügen. Die Entstehung des Ammoniumsalzes bei dieser Reaction kann nach Krüger dahin aufgefafst werden, dafs bei Lösung der

---

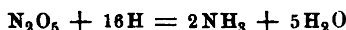
[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 33. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, 52. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11 und 12, 1112. — [4]) Chem. News 69, 220. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 345. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1633. — [7]) Ibid. 27, 609.

Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die Elemente des Wassers aufgenommen werden:



$$CN + 2H_2O = CO_2 + NH_4.$$

Modificationen an den Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure mittelst des Nitrometers und der Schlösing'schen Methode haben Em. Henry[1]) bezw. L. L. de Koninck[2]) angegeben. Ein von D. Monnier und H. Auriol[3]) vorgeschlagenes Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Salpetersäure mittelst Natriumamalgam in saurer Lösung und Berechnung aus dem Wasserstoffdeficit nach der Gleichung



$$N_2O_5 + 16H = 2NH_3 + 5H_2O$$

ist im Princip das von Fr. Schulze angegebene, nur verwendet dieser Aluminium in alkalischer Lösung.

Auf Versuche von A. Gurcman[4]) über die Vorgänge bei der Elektrolyse von „Nitrosen" (Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure) sei hier hingewiesen.

Auch zur Chemie der Phosphorverbindungen liegen wieder eine Anzahl Arbeiten vor, die zum Theil als Fortsetzung früherer Untersuchungen erscheinen.

Die Bildung von Phosphorwasserstoff, und zwar aller drei Arten desselben, aus den Elementen läfst sich nach J. W. Retgers[5]) durch Erhitzen von rothem Phosphor in trockenem Wasserstoff im Glasrohre leicht als Vorlesungsversuch demonstriren.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff wirkt auf Lösungen von Kalium- und Natriumammonium in flüssigem Ammoniak nach A. Joannis[6]) unter Bildung von Kaliumphosphid, PH_2K bezw. PH_2Na. Beim Erhitzen gehen die Monometallphosphide in Trimetallphosphide über, so die Kaliumverbindung in Trikaliumphosphid:



$$3PH_2K = PK_3 + 2PH_3.$$

Mit Wasser wird PH_3 entwickelt.

Bei der Behandlung eines aus Natriummetall und Phosphorwasserstoff dargestellten Natriumphosphids mit Kohlenoxyd erhielten W. B. Shober und F. W. Spanutius[7]) das Natriumsalz einer Phosphocyanwasserstoffsäure, HCP, in welcher also der Stickstoff der Blausäure durch Phosphor ersetzt erscheint:



$$NaH_2P + CO = NaCP + H_2O;$$

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 24. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 200. — [3]) Arch. sc. phys. nat. Genève 31, 352. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 161. — [5]) Ibid. 7, 265. — [6]) Compt. rend. 119, 557. — [7]) Amer. Chem. Journ. 16, 229.

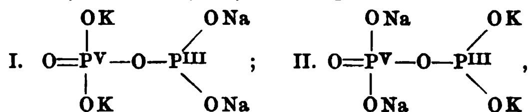
Wasser zersetzt in Formiat und Phosphorwasserstoff:


$$NaPC + 2H_2O = HCOONa + PH_3.$$

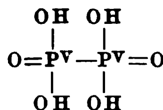
Ueber eine neue Reihe von Sulfophosphiden, erhalten durch Erhitzen der betreffenden Metalle mit Phosphorpentasulfid oder auch rothem Phosphor und Schwefel im Rohre, berichtet C. Friedel[1]). Dieselben entsprechen der allgemeinen Formel $M_4P_2S_6$, worin M ein einwerthiges oder die äquivalente Menge eines mehrwerthigen Metallatoms bezeichnet. Diese Verbindungen können daher auch als Salze der Thiounterphosphorsäure, $H_4P_2S_6$, aufgefafst und als Thiohypophosphate der betreffenden Metalle bezeichnet werden.

Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure hat C. Bansa[2]) dargestellt und beschrieben.

Die von Drawe und Palm aus dem normalen $Na_4P_2O_6$ erhaltenen Natriumdoppelsalze entsprechen sämmtlich der allgemeinen Formel $Me''_2P_2O_6 . Na_4P_2O_6 . xH_2O$ oder, was dasselbe ist, $Me''Na_2P_2O_6 . xH_2O$. Anders verhält sich Dikaliumsubphosphat, insofern hier bei Ueberschufs von Metallsalz $Me''_2P_2O_6 . xH_2O$, bei Ueberschufs an Subphosphat aber Doppelsalze des sauren Kaliumsubphosphats, $K_2H_2P_2O_6$, mit den für sich allein nicht bekannten sauren Subphosphaten der Schwermetalle, $Me''H_2P_2O_6$, entstehen, und zwar entsprachen dieselben der allgemeinen Formel $Me''H_2P_2O_6 . xK_2H_2P_2O_6 . yH_2O$, worin $x = 1$ oder auch 3. Das Tetrakaliumsubphosphat, $K_4P_2O_6$, bildet analog dem Natriumsalze Doppelverbindungen der Formel $Me''K_2P_2O_6 . xH_2O$. Versuche, zu zwei Stellungsisomeren des Kaliumnatriumhypophosphats, $K_2Na_2P_2O_6 . 9H_2O$, zu gelangen, die bei der Structurformel der Unterphosphorsäure $O{=}\overset{V}{P}(OH)_2{-}O{-}\overset{III}{P}(OH)_2$ in folgender Weise möglich sind:



und für diese Formel entscheidend gewesen wären, hatten kein positives Ergebnifs; es erscheint daher auch die Structurformel der Säure



als möglich.

---

[1]) Compt. rend. **119**, 260; Bull. soc. chim. [3] **11**, 115. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 128 und 143.

Der beim Erhitzen von käuflichem Phosphorsäureanhydrid in Ammoniak neben der Phosphaminsäure H. Schiff's in kleinen Mengen entstehende rothbraune Körper ist nach H. Biltz[1]) nichts Anderes als Leverrier's Phosphorsuboxyd, P_4O, das sich aus den im käuflichen Pentoxyd fast stets enthaltenen niederen Oxyden, namentlich P_2O_3, zu bilden scheint.

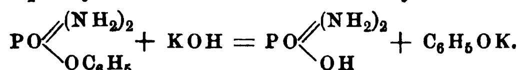
Zur Darstellung reiner Phosphorsäure kann man nach H. N. Warren[2]) Kupferphosphat, in Phosphorsäure gelöst, der Elektrolyse unterwerfen.

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure liegen Mittheilungen vor von H. Neubauer[3]) (über die Zuverlässigkeit der Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat) und H. Pellet[4]).

Auf die Bildung von Triammoniumorthophosphat, $(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$, als mögliche Fehlerquelle beim qualitativen Nachweise des Magnesiums mittelst Ammoniumphosphat, weist P. Schottländer[5]) hin.

Ein Trinatriumpyrophosphat, $Na_3HP_2O_7 . H_2O$, hat Th. Salzer[6]) dargestellt, dagegen konnte ein Mononatriumsalz $NaH_3P_2O_7$ nicht rein erhalten werden.

H. N. Stockes[7]) hat seine Versuche über Monamidoorthophosphorsäure ergänzt[8]) und ferner Diamidoorthophosphorsäure dargestellt[9]), und zwar durch Verseifung des aus Ammoniak und Dichlorphosphorsäurephenyläther erhaltenen Diamidophosphorsäurephenyläthers mit Kali oder Baryt:



$$PO\begin{cases}(NH_2)_2\\OC_6H_5\end{cases} + KOH = PO\begin{cases}(NH_2)_2\\OH\end{cases} + C_6H_5OK.$$

Sie bildet unter Anderem Silbersalze, deren eines, das normale $PO(NH_2)_2OAg$, ausgezeichnet krystallisirt. Von diesem leiten sich noch silberreichere Verbindungen ab, in denen auch Wasserstoff der Amidogruppen zum Theil durch Silber ersetzt sein soll, wie $PO(NH_2)(NHAg)OAg$. Mit einer Molekel Wasser oder Basis verbindet sich die Säure zum Diamid der fünfbasischen Phosphorsäure $P\begin{cases}(NH_2)_2\\(OH)_3\end{cases}$, das als Diamidotrihydroxylphosphorsäure bezeichnet werden kann. Die Salze derselben mit 3, 4 und 5 Atomen Silber, sämmtlich mehr oder weniger

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1257. — [2]) Chem. News 68, 66. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 362. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11, 152. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 343; vergl. a. daselbst S. 392. — [6]) Arch. Pharm. 232, 365. — [7]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 81. — [8]) Amer. Chem. Journ. 16, 154. — [9]) Ibid. 16, 123; Ber. d. d. chem. Ges. 27, 565.

explosiv, wurden dargestellt. Dem letztgenannten wird die Formel $P(NHAg)_2(OAg)_3$ zugeschrieben.

Zur Frage der verschiedenen Modificationen des Arsens bemerkt J. W. Retgers[1]) noch in Ergänzung seiner früheren Mittheilung[2]), dafs Schuller schon 1889 eine gelbe Modification, bei der Sublimation von Arsen im Vacuum entstehend, beobachtet habe. Damit liegen wie beim Phosphor drei Modificationen vor, nämlich:

Phosphor:	Arsen:
a) farblose, reguläre Modification;	a) gelbe Modification Schuller's;
b) hellrothe (reguläre?) „	b) schwarze (reguläre?) Modification;
c) dunkelrothe bis schwarze hexagonale Modification („metallische");	c) silberweifse, hexagonale „

Die Einwirkung des sauren Kaliumarsenits auf Metallsalze ist von C. Reichard[3]) sehr eingehend untersucht worden, und zwar gelangte er hierbei zu Verbindungen folgender Typen:

1. $Hg_2O . As_2O_3 = 2HgAsO_2$;
2. $2M^{II}O . As_2O_3$, worin M^{II} = Cu, Cd, Hg, Pb;
3. $3M^{I}_2O . As_2O_3$, „ $M^{I}_2 = Au_2, Ag_2$, Pb, Mg, Zn;
4. $5M^{IV}O_2 . 2As_2O_3$, „ M^{IV} = Sn, Ti;
5. $M^{IV}O_2 . As_2O_3$, „ M^{IV} = Pt, Pd, U;
6. $M^{III}_2O_3 . As_2O_3$, „ $M^{III}_2 = Fe_2, Al_2, Cr_2$;
7. $M^{II}O . As_2O_3$, „ M^{II} = Fe, Ba;
8. $3M^{II}O . 2As_2O_3$, „ M^{II} = Co, Ni, Ca, Sr, Mn, Sn.

Die übrigen Arbeiten über Arsen haben vorzugsweise analytischen Charakter, so die quantitative Bestimmung des Arsens in gerichtlichen Untersuchungen durch Wägung des Arsenspiegels im Rohre von Barillot[4]), das Austreiben des Arsens durch Erhitzen mit Jodkalium und starker Salzsäure, namentlich zur Trennung vom Antimon und Zinn (F. A. Gooch und B. Hodge[5]); noch besser verwendet man jedoch, wie Gooch und J. K. Phelps[6]) fanden, Bromkalium und Salzsäure, da die Verflüchtigung des Arsens hier noch rascher erfolgt; für den Nachweis geringer Mengen von Arsen im Kupfer empfiehlt sich z. B. dieses Verfahren, und bringt man das Destillat (nach Zusatz von etwas Zinnchlorür) in den Marsh'schen Apparat, so lassen sich durch Schätzung der Stärke des Spiegels, bezw. Vergleichung mit „Normalspiegeln", noch Spuren bis zu 0,00005 g herunter bestimmen (Gooch und H. P. Moseley[7]).

Die Arbeiten über Antimon bringen ihrer Mehrzahl nach wenig Neues: H. Baubigny[8]) theilt mit, dafs der Antimon-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 317. — [2]) Jahrb. d. Chem. 3, 82. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1019. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11 u. 12, 958. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 268. — [6]) Ibid. 7, 123; Sill. Amer. Journ. Sc. [3] 48, 216. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 127. — [8]) Compt. rend. 119, 687.

zinnober, aus Brechweinstein durch Natriumthiosulfat gefällt, reines Antimontrisulfid ist, der „Kermes minerale“ dagegen, wie bekannt, $SbOS_2$.

C. Serono[1]) fand, dafs das nach Schaffner aus Antimontrisulfid dargestellte angebliche Hydrat der pyroantimonigen Säure, $Sb_2O_3 . 2H_2O$ oder $H_4Sb_2O_5$, in Wahrheit Orthoantimonsäure, H_3SbO_4, ist. Die Trennung des Antimons vom Zinn und die Bestimmung des ersteren durch Ausfällung mit einem Zinnstabe, wie sie Mengin[2]) angiebt, ist schon alt[3]).

Die quantitative Trennung von Arsen, Antimon und Zinn führt W. Hampe[4]) in folgender Weise aus: Arsen wird durch doppelte Fällung als $Mg(NH_4)AsO_4$ abgeschieden, Zinn und Antimon aus dem Filtrate als Schwefelmetalle gefällt, in Schwefelnatrium gelöst und mit Natriumsuperoxyd oxydirt. Das entstandene Natriumpyroantimoniat wird durch Zusatz von Weingeist völlig abgeschieden und das Antimon im Niederschlage als Sulfid bestimmt; aus dem Filtrate fällt man das Zinn als Sulfid aus und wägt es wie gewöhnlich als Zinnoxyd.

Ueber Wismuth liegt eine Atomgewichtsbestimmung von R. Schneider[5]) vor, und zwar durch Ueberführung von Metall in Nitrat und Verwandlung dieses in Oxyd. Die erhaltene Mittelzahl 208,05 (O = 16) oder 207,53 (O = 15,96) stimmt mit Schneider's früheren Bestimmungen (208,02) und jenen von Marignac (208,16) überein, ist aber etwas niedriger, als der 1890 von Classen erhaltene Werth (208,90 bezw. 208,34).

Familie V, Nebengruppe: V, Nb, Ta.

Die wenigen speciellen Arbeiten über Elemente dieser Gruppe betreffen vorzugsweise das Vanadin.

Das Vorkommen von Vanadin im käuflichen Aetznatron, und zwar 0,0376 Proc. V_2O_5, entsprechend 0,0211 Proc. V, beobachtete H. L. Robinson[6]).

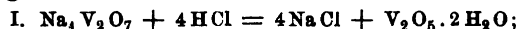
Zur volumetrischen Bestimmung der Vanadinsäure reducirt P. E. Browning[7]) dieselbe zunächst durch Kochen mit Weinsäure, versetzt sodann mit titrirter Jodlösung im Ueberschufs und mifst den Rest der letzteren nach Zusatz von Stärkelösung mit arseniger Säure zurück.

Aehnlich dem Natriummolybdat[8]) verliert auch pyrovanadinsaures Natrium beim Erhitzen in Salzsäuregas seinen

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, 274. — [2]) Compt. rend. 119, 224. — [3]) Vergl. Fresenius, Quant. Anal. 1, 638. — [4]) Chem.-Zeitg. 18, 1900. — [5]) Journ. prakt. Chem. [N. F.] 50, 461. — [6]) Chem. News 70, 199. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 158. — [8]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 99.

gesammten Vanadingehalt in Form einer röthlichbraunen flüchtigen Flüssigkeit unter Zurücklassung von reinem Natriumchlorid. Die in ihrem Verlaufe noch nicht ganz sicher ermittelte Reaction entspricht nach Edgar F. Smith und J. G. Hibbs[1]) wohl den Gleichungen:



$$\text{I. } Na_4V_2O_7 + 4HCl = 4NaCl + V_2O_5.2H_2O;$$



$$\text{II. } V_2O_5.2H_2O + 6HCl = [2VO_2.3H_2O.4HCl] + Cl_2.$$

Orientirende Versuche mit den Oxyden von Niobium und Tantal, welche E. F. Smith und Ph. Maas[2]) unternahmen, ergaben als Product der Einwirkung von Salzsäuregas auf Nb_2O_5 in Glühhitze ein weifses Sublimat, wahrscheinlich $Nb_2O_4.HCl.3H_2O$, ein analoges im Bromwasserstoff, während sich Tantalpentoxyd in beiden Gasen indifferent verhält. Beim Erhitzen mit Magnesiummetall entstand unter heftiger Einwirkung blauschwarzes Nb_2O_3, bezw. schwarzbraunes Ta_2O_4.

An dieser Stelle mag auch der, hinsichtlich ihrer Bestandtheile in verschiedene natürliche Familien und Gruppen übergreifenden sogenannten complexen Säuren und ihrer Salze gedacht werden. In experimenteller Richtung hat das Gebiet abermals eine umfangreiche Bearbeitung erfahren. Die aufserordentlich grofse Zahl der einzelnen Verbindungen macht eine genauere Inhaltsangabe der betreffenden Abhandlungen in diesen Blättern unmöglich, um so mehr, als auch die Arbeiten des vorigen Jahres nachzutragen sind; der Bericht mufs sich deshalb auf die Aufzählung der einzelnen Veröffentlichungen und das Hervorheben einzelner Punkte von allgemeinem theoretischen Interesse beschränken.

Es liegen vor Allem eine Anzahl gröfserer Abhandlungen von Friedheim[3]) und seinen Schülern vor, zur Geschichte der complexen Säuren, über die Phosphormolybdänsäuren und ihre Salze, zum Theil mit G. Wirtz, über Phosphorvanadinsäuren mit Michaelis, über Wolframvanadate mit E. Löwy, über die Ammoniumverbindungen der Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren mit Jos. Meschoirer, über Condensationsproducte von Alkaliphosphaten oder -arseniaten mit Chromaten und Sulfaten und von Nitraten mit Sulfaten, in Gemeinschaft mit J. Mozkin.

Ferner gehören hierher die Abhandlungen von A. Rosenheim[4]) über die Verbindungen der Oxalsäure und Oxalate mit Wolfram-, Molybdän- und Vanadinsäure, sowie über schwefligmolybdänsaure Salze[5]).

Auch F. Kehrmann liefert wieder neue Beiträge zur Erforschung des Gebietes; so mit Böhm über Phosphorluteowolfram-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 41. — [2]) Ibid. 7, 96. — [3]) Ibid. 3, 254; 4, 275; 5, 437; 6, 11, 27, 273. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1191; Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 352. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 176.

säure [1]), über Spaltungsproducte derselben [2]), sowie über Phosphorduodecimolybdänsäure und Phosphorluteomolybdänsäure [3]).

Von E. Péchard [4]) liegen gleichfalls mehrere Arbeiten vor, die sich auf Verbindungen zwischen Oxalsäure und Titan-, Zinn- und Zirkonsäure, sowie auf die Verbindungen der schwefligen und selenigen Säure mit Molybdänsäure und Molybdaten beziehen.

Endlich beschreibt A. Recoura [5]) complexe Säuren, die neben Schwefelsäure dreiwerthiges Chrom enthalten, die Chromoschwefelsäuren, U. Alvisi [6]) Molybdän-Flufssäureverbindungen und M. Blondel [7]) Phosphorchromate.

Alle die hier beschriebenen zahlreichen Verbindungen lassen sich in das allgemeine Schema einordnen



$$a M_2O . b R_m O_n . c R'_p O_q . d H_2O,$$

worin M ein Atom Wasserstoff oder die äquivalente Menge eines Metalles, $R_m O_n$ und $R'_p O_q$ zwei gleiche oder verschiedene Säureanhydride bezeichnen. Die Werthe von m und n, p und q sind natürlich abhängig von der Valenz von R und R' in den betreffenden Verbindungen, ebenso wechseln a, b, c und d, namentlich können b und c sehr ungleiche Werthe aufweisen. Als Beispiele seien hier angeführt:

Phosphorluteomolybdänsäure . . .	$3H_2O . P_2O_5 . 18MoO_3 . xH_2O$,
Arsenduodeciwolframat	$3M_2O . As_2O_5 . 24WO_3$,
Diwolframsesquivanadat	$5R_2O . 6WO_3 . 3V_2O_5$,
Kaliumnitratosulfat	$2K_2O . N_2O_5 . 2SO_3 . H_2O$.

Die Bildung solcher Verbindungen wird von Friedheim als ein Condensationsvorgang zwischen den Componenten unter Austritt von Wasser aufgefafst, und zwar ist diese Eigenthümlichkeit, complexe Verbindungen zu bilden, nach ihm bedingt durch die Fähigkeit zur Bildung saurer Salze.

Es werden also vorzugsweise die mehrbasischen und zur Bildung von anhydrischen Säuren geneigten Säuren auch complexe Säuren, bezw. deren Salze liefern, wie dies die Molybdänsäure und Wolframsäure hervorragend zeigen. Hat das eine Säureanhydrid gegenüber dem anderen einen ausgeprägt basischeren Charakter, so können sie unter Aufnahme von Wasser sich zu einer complexen Säure verbinden, anderenfalls ist die Gegenwart einer Basis erforderlich, die den sauren Charakter des einen oder auch beider abschwächt. Es können also nicht nur gleichartige, sondern auch verschiedenartige Säurereste zu condensirten (anhydrischen) Säuren zusammentreten und es erscheint in diesen der basische Wasserstoff des einen Restes durch einen Rest von saurer Natur ersetzt.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 138. — [2]) Ibid. 6, 386. — [3]) Ibid. 7, 406. — [4]) Compt. rend. 116, 1441, 1513; 117, 104, 788. — [5]) Ibid. 116, 1367; 117, 37, 101. — [6]) Gazz. chim. ital. 24, 523. — [7]) Compt. rend. 118, 194.

Die hier von Friedheim den sauren Salzen zugetheilte wichtige Rolle kann F. Kehrmann nicht anerkennen, da es sich nach seiner Ansicht lediglich um Bildung gemischter Anhydride handelt.

Ueber die jetzt hinreichend durchforschten Reihen der Phosphor- und Arsenmolybdän-, bezw. -wolframsäuren giebt Kehrmann[1]) die nachstehende Uebersicht:

I. Gruppe. Gegen Mineralsäuren beständig, durch Alkalien leicht spaltbar. Die freien Säuren sind grofsentheils existenzfähig und mehr oder weniger beständig. Die bisher bekannten sind sämmtlich dreibasisch.

24. Reihe	$3H_2O.P_2O_5.24MoO_3$	18. Reihe	$3H_2O.P_2O_5.18MoO_3$
24. „	$3R_2O.As_2O_5.24MoO_3$	18. „	$3H_2O.As_2O_5.18MoO_3$
24. „	$3H_2O.P_2O_5.24WO_3$	18. „	$3H_2O.P_2O_5.18WO_3$
24. „	$3R_2O.As_2O_5.24WO_3$	18. „	$3H_2O.As_2O_5.18WO_3$
21. „	$3H_2O.P_2O_5.21WO_3$	6. „	$3H_2O.As_2O_5.6MoO_3$.

II. Gruppe. Mineralsäuren spalten unter Bildung von Reihen der Gruppe I. Alkalien wirken ebenfalls spaltend, aber nicht so leicht, wie bei I.

Die betreffenden Säuren sind mehr als dreibasich und im freien Zustande nicht darstellbar. Sicher bekannt sind:

22. Reihe	$7R_2O.P_2O_5.22WO_3$	17. Reihe	$5R_2O.P_2O_5.17MoO_3$
		17. „	$5R_2O.P_2O_5.17WO_3$
		17. „	$5R_2O.As_2O_5.17WO_3$.

Familie VI, Hauptgruppe: O, S, Se, Te.

Neben einigen Angaben über das Linienspectrum des Sauerstoffs von B. Hasselberg[2]) und von J. Janssen[3]), und die Anordnung von Vorlesungsversuchen, um das Brennen von Sauerstoff in Ammoniakflüssigkeit, Petroleum, Alkohol und siedendem Schwefel zu zeigen, durch J. Ossipow[4]), liegen noch Mittheilungen über Ozon vor.

Eine verbesserte Form des Ozonisirungsapparates, mittelst welcher es ihm gelang, eine Contraction des reinen Sauerstoffs um $^1/_3$ seines Volumens zu erreichen, beschreibt H. N. Warren[5]), das Absorptionsspectrum des Ozons Schoene[6]).

Nach Bestimmungen von Mailfert[7]) löst Wasser bei 0° und 760 mm Druck etwa $^2/_3$ seines Volumens an Ozon, bei 12° die Hälfte, also 15mal mehr als an Sauerstoff.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 409. — [2]) Wied. Ann. 52, 758. — [3]) Compt. rend. 118, 757, 1007. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 135, Ref. — [5]) Chem. News 70, 41. — [6]) Tagebl. d. Congr. russ. Naturf. u. Aerzte z. Moskau 1894, Nr. 10. — [7]) Compt. rend. 119, 951.

Die von Brunck behauptete Bildung von Ozon beim Erhitzen von Kaliumchlorat mit Mangansuperoxyd konnte H. McLeod[1]) nicht nachweisen, wohl aber das Auftreten von freiem Chlor.

Die Einwirkung von feuchtem Ozon auf Ammoniak führt nach L. Ilosvay v. Nagy-Ilosva[2]) zur Bildung von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat, nicht aber zur Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Wirkung des Ozons ist jedoch eine derart langsame, dafs dem Ozongehalt der Luft in dieser Richtung jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle zukommt.

Nach genaueren Bestimmungen von J. Brunhes und J. Dussy[3]) nimmt die Zähigkeit des geschmolzenen Schwefels vom Schmelzpunkte bis zu 156 bis 157° fortwährend ab, steigt aber von da ab enorm rasch, so dafs schon bei 162° durch eine 1 mm weite Röhre auch bei 700 mm Quecksilberdruck ein Ausfliefsen nicht mehr erfolgt. Das Linienspectrum des Schwefels beschreibt A. de Gramont[4]).

Ueber die quantitative Bestimmung des Schwefels liegen wieder mehrere Angaben vor. So wird zur Bestimmung desselben in Sulfiden von P. Jannasch[5]) das Erhitzen im Sauerstoffstrome und Auffangen der Verbrennungsproducte in Wasserstoffsuperoxyd empfohlen; ist zugleich Arsen zugegen, so wird dieses nachher durch Erwärmen im Salzsäurestrome als Arsenchlorür verflüchtigt und ebenfalls in der Vorlage, die dann noch Salpetersäure enthalten mufs, zurückgehalten. Ein Vorschlag von Th. S. Gladding[6]), Pyrite mit Brom und Salpetersäure zu oxydiren, enthält nichts wesentlich Neues.

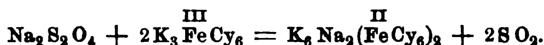
Um den Schwefel in organischen Substanzen zu bestimmen, bedient man sich nach L. L. de Koninck und E. Nihoul[7]) statt des üblichen Gemisches von Soda und Salpeter besser des „Salpeterkalkes“, einer Mischung aus 1 Thl. Calciumnitrat und 5 Thln. Aetzkalk, und erhitzt im Verbrennungsrohre; da keine Schmelzung stattfindet, sind Verluste durch Spritzen hier nicht zu fürchten.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige anorganische und organische Verbindungen untersuchte Ch. Moureu[8]).

Die Bestimmung des hydroschwefligsauren Natriums kann nach M. E. H. Ekker[9]) in der Weise geschehen, dafs man die Lösung des Salzes mit Ferroammoniumsulfat als Indicator versetzt und nun so lange eine titrirte Lösung von Ferricyankalium zufügt, bis Blaufärbung eintritt, d. h. also, bis letzteres nicht mehr

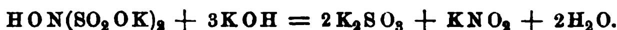
[1]) Journ. Chem. Soc. 65, 202. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3500. — [3]) Compt. rend. 118, 1045. — [4]) Ibid. 119, 68. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 303. — [6]) Amer. Chem. Journ. 16, 398. — [7]) Monit. scientif. [4] 8, 504. — [8]) Compt. rend. 119, 337; Bull. soc. chim. [3] 11 u. 12, 767. — [9]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 36.

reducirt wird. Es entsprechen dann, wenn man Bernthsen's Formel $Na_2S_2O_4$ zu Grunde legt, je 2 Mol. Ferricyankalium einer Molekel Hydrosulfit, nach der Gleichung:



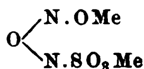
$$Na_2S_2O_4 + 2K_3\overset{III}{Fe}Cy_6 = K_6Na_2(\overset{II}{Fe}Cy_6)_2 + 2SO_2.$$

Ueber Oximidosulfonate oder Sulfazotate liegt eine umfangreiche Arbeit von E. Divers und T. Haga[1]) vor, in welcher die Darstellungsweise der schon von Frémy und Raschig durch Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure auf alkalische Nitritlösungen oder durch Mischen der Lösungen von Nitriten und Sulfiten erhaltenen Kaliumsalze verbessert und eine Reihe neuer Salze beschrieben wird. Dieselben entsprechen theils dem Typus der „normalen" Salze Frémy's, $HON.(SO_3M)_2$, theils dem der „basischen" $MON.(SO_3M)_2$, theils sind sie wieder Doppelverbindungen beider Typen. Da alle leicht in einander übergeführt werden können, so scheinen sie sämmtlich von der gleichen Oximidosulfosäure $HO.N:(SO_2.OH)_2$ abzustammen. Erwärmen mit starker Kalilauge zersetzt, der Bildungsweise dieser Salze entsprechend, wieder in Sulfit und Nitrit:



$$HON(SO_2OK)_2 + 3KOH = 2K_2SO_3 + KNO_2 + 2H_2O.$$

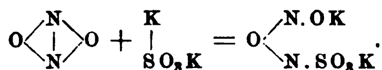
Ueber die Salze der stickoxydschwefligen Säure liegt eine gröfsere Arbeit von Hantzsch[2]) vor. Derselbe nimmt als wahrscheinlichste Formel dieser Salze



$$O\begin{matrix}\diagup N.OMe \\ \diagdown N.SO_3Me\end{matrix}$$

an, wonach die Säure selbst als Stickoxydul-Oxysulfonsäure oder auch als Azoxy-Oxysulfonsäure zu bezeichnen wäre.

Die Bildung des Kaliumsalzes der Säure aus Stickoxyd und Kaliumsulfit läfst sich dann, wenn man vorübergehend die Existenz der im freien Zustande nicht beständigen Molekel N_2O_2 annimmt, structurchemisch veranschaulichen durch die Formel



$$O\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ | \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}O + \begin{matrix}K \\ | \\ SO_3K\end{matrix} = O\begin{matrix}\diagup N.OK \\ \diagdown N.SO_3K\end{matrix}.$$

Mit dieser structurchemischen Formel lassen sich alle Eigenschaften und Umsetzungen der stickoxydschwefligen Säure, wie an Beispielen gezeigt wird, ungezwungener darstellen, als mit den älteren von Michaëlis und von Raschig.

Von den zwei in der Literatur erwähnten Isomeren des Kaliumsalzes konnte jedoch nur eines erhalten werden, und zwar

1) Journ. Chem. Soc. 64, 523. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3264.

das seiner Zeit von Raschig aufgefundene, nicht aber das von Pelouze beschriebene.

Es wurden auch Doppelsalze der Formel



dargestellt, so das Baryumsalz $KbaSN_2O_5$, sowie das entsprechende Zink- und Bleisalz.

Das Silber-Kaliumsalz, $KAgSN_2O_5$, zerfällt in wässeriger Lösung allmählich vollständig in Sulfat und Stickoxydul:



$$KAgSN_2O_5 = KAgSO_4 + N_2O,$$

im trockenen Zustande aber beim Berühren mit einem warmen Körper oder beim Erhitzen auf 85° in Silberkaliumsulfit und Stickoxyd:



$$KAgSN_2O_5 = KAgSO_3 + 2NO.$$

Die sehr beständige Verbindung $KAgSO_3$ ist jedenfalls als das Kaliumsalz der hypothetischen Silbersulfonsäure $(Ag.SO_3)H$ aufzufassen.

Die Vereinigung des Selens mit Wasserstoff wird nach H. Pélabon[1]) durch Druckerhöhung sowohl hinsichtlich der Menge, als auch der Geschwindigkeit etwas gesteigert.

Calciumselenat, $CaSeO_4$, kann nach P. Pissarewsky[2]) mit $2^1/_2$ und mit $4^1/_2$ Mol. H_2O krystallisiren.

Eine jodometrische Bestimmung der Tellursäure gründen F. A. Gooch und J. Howland[3]) auf die Reaction:



$$TeO_3 + 2HBr = TeO_2 + H_2O + Br_2.$$

Das frei gewordene Brom wird in Jodkaliumlösung aufgefangen und das abgeschiedene Jod bestimmt. Zu erwähnen ist noch, dafs auch die so erhaltenen Resultate zu dem Atomgewicht Te = 127 (O = 16) oder 126,7 (O = 15,96) führen, welches höher ist, als das des Jods, entgegen den Forderungen des natürlichen Systems.

Familie VI, Nebengruppe: Cr, Mo, W, U.

Ueber die Darstellung von Chrom durch Reduction des Oxyds mittelst Kohle im elektrischen Ofen theilt H. Moissan[4]) neuere Versuche mit. Ein vollkommen reines Metall erhält man durch Umschmelzen des kohlenstoffhaltigen in einem Kalktiegel, der mit einer Mischung von Calciumoxyd und

---

[1]) Compt. rend. 119, 73. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 136. — [3]) Ibid. 7, 132. — [4]) Compt. rend. 119, 185; vergl. auch Jahrb. d. Chem. 3, 98.

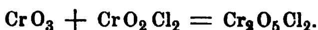
Chromoxyd ausgefüttert ist. Reines Chrom schmilzt schwerer als Platin, ist unmagnetisch und hat ein spec. Gew. von 6,92. Im Knallgasgebläse verbrennt es unter Funkensprühen und wird in der Hitze (700°) durch Schwefeldampf, im geschmolzenen Zustande (1200°) auch durch Schwefelwasserstoff in Sulfid übergeführt. Salpeter und Kaliumchlorat oxydiren in der Glühhitze lebhaft.

Von Carbiden des Chroms hat Moissan durch Erhitzen des Metalls mit Kohle zwei dargestellt; Cr_3C_2 bildet glänzende, fettige Blättchen vom spec. Gew. 5,62; das seltener auftretende Carbid Cr_4C dagegen braune Krystalle vom spec. Gew. 6,75. Auch ein Chromsilicium wurde durch directe Vereinigung der Elemente erhalten.

Das grüne Chromchlorid zeigt nach A. Piccini[1]) in Alkohol oder Aceton die einfache Molekularformel $CrCl_3 . 6H_2O$ und hier wird sämmtliches Chlor durch Silbernitrat gefällt, während in Methylalkohol wie auch in Wasser eine Dissociation stattfindet und zunächst nur $^2/_3$ des Chlors durch Silbersalze gefällt werden; nur Fluorsilber fällt auch hier das gesammte Chlor sofort.

Chlorchromsaures Kalium, $K_2Cr_2O_6Cl_2$, verliert nach G. Herfeldt[2]) nicht, wie Heinze angiebt, bei 100° sein gesammtes Chlor, sondern die Chlorabgabe beginnt erst bei 250° und beträgt selbst bei 500 bis 600° erst $^3/_5$ der ganzen Menge. So kommt es auch wohl, dafs das Salz auf organische Körper nicht chlorirend, sondern einfach oxydirend wirkt.

Chromylchlorid und Chromtrioxyd im Rohre auf 180° erhitzt, lieferten einen festen hellrothen Körper, der nach Herfeldt vielleicht das Anhydrid der Chlorchromsäure darstellt:



$$CrO_3 + CrO_2Cl_2 = Cr_2O_5Cl_2.$$

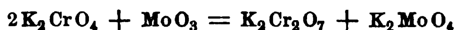
Eine Anzahl von Chlorochromaten wurde auch von S. Löwenthal[3]) näher untersucht, so jene des NH_4, Li, Mg und Zn. Dieselben dienten ihm zum Theil als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Amidochromaten, von denen aufser Heintze's Kaliumamidochromat, $K(NH_2)CrO_3$, auch das entsprechende Ammonium- und Lithiumsalz beschrieben werden. Nach M. G. Wyrouboff[4]) sind jedoch sowohl Heintze's als Löwenthal's Amidochromate nichts Anderes als Bichromate, die durch etwas chromsaures Chromoxyd verunreinigt sind.

Die Aehnlichkeit zwischen Chrom- und Molybdänverbindungen und die Existenz saurer Chromate (Polychromate[5]) legten R. H. Bradbury[6]) den Versuch einer Synthese gemischter Verbindungen von Chromsäure und Molybdänsäure, z. B.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 115. — [2]) Journ. prakt. Chem. [N. F.] **50**, 93. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 355. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **12**, 845. — [5]) Vergl. Jahrb. d. Chem. **3**, 99. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 43.

eines Salzes $K_2CrO_4 . MoO_3$, nahe. Es ergab sich jedoch, dafs nur ein Umsatz im Sinne der Gleichung



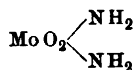
$$2K_2CrO_4 + MoO_3 = K_2Cr_2O_7 + K_2MoO_4$$

stattfand. Beim Zusammenschmelzen von Bichromat mit Molybdänsäure entstand unter gleichzeitiger Reduction ein molybdänsaures Chromoxydkali, $K_2O . Cr_2O_3 . 3 MoO_3$.

Für die Aufarbeitung der Molybdänrückstände von der Phosphorsäurebestimmung giebt H. Bornträger[1]) eine Vorschrift, die ihrer Einfachheit und Billigkeit halber die Beachtung in hohem Mafse verdient. Es werden hiernach die sauren Filtrate vom gelben Niederschlage des Ammoniumphosphormolybdates, sowie die ammoniakalischen vom Ammoniummagnesiumphosphat gemischt und die Flüssigkeit schwach sauer gemacht, worauf sich reine Molybdänsäure in feinen Nadeln ausscheidet. Man wäscht etwas aus, prefst ab, löst in möglichst wenig Ammoniak, filtrirt rasch ab und bringt die erhaltene Lösung von Ammoniummolybdat auf ein spec. Gew. von 1,11 = 14° Bé. bei 17°. Sie enthält dann 150 g des Salzes im Liter und liefert, in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. (aus 400 ccm HNO_3 von 1,4 und 600 ccm Wasser) eingegossen, wieder die gewöhnliche Molybdänlösung.

In der Absicht, ein Molybdänhexachlorid, $MoCl_6$, darzustellen, liefsen Edg. F. Smith und G. W. Sargent[2]) einen Ueberschufs von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure in einer Chloratmosphäre im Rohre bei 175° einwirken. Es entstand eine grünlichschwarze Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $MoCl_5 . PCl_5$ entsprach. Piutti hat früher unter ähnlichen Bedingungen, aber bei weniger sorgfältigem Ausschlufs der Luft, den Körper $MoCl_5 . POCl_3$ erhalten. Auch weitere Versuche von Smith[3]), in Gemeinschaft mit H. C. Burr unternommen, zur Darstellung von $MoCl_6$ waren ergebnifslos, wenn man von der Beobachtung absieht, dafs sich Molybdän in einem dieser Formel entsprechenden Verhältnisse in Eisenchlorid löst.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänylchlorid, MoO_2Cl_2, erhielten Smith und H. Fleck[4]) einen schwarzen Körper, der vielleicht das von ihnen gesuchte Molybdänylamid

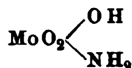


$$MoO_2<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

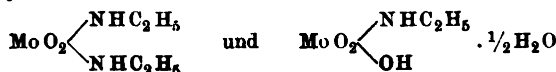
---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 341. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 384. — [3]) Amer. Chem. Journ. 16, 577. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 351.

war, jedoch leicht Ammoniak verlor und in einen braunen Körper überging, dessen Zusammensetzung zu der Formel eines Molybdänylmonamids,



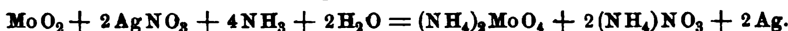
pafste. Unter Verwendung von Aethylamin an Stelle von Ammoniak wurden Körper erhalten, die wahrscheinlich die entsprechenden Aethylamide



sind.

Doppelverbindungen des Molybdändioxyds und -disulfids mit Kaliumcyanid hat E. Péchard[1]) dargestellt. $MoO_2Cy_2.2KCy$ bildet blaue Nadeln, die beim Behandeln mit concentrirten Säuren einen braunen Niederschlag von MoO_2Cy_2 abscheiden. Die Verbindung des Sulfids mit Cyankalium, $MoS_2Cy_2.2KCy$ stellt schwarze Nadeln dar. Aus der prachtvoll rothen Lösung von Molybdaten und Rhodankalium konnte ein in gelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz $K_2Mo_3O_{10}.KCNS.4H_2O$ und analog das Ammoniumsalz erhalten werden.

Molybdändioxyd wirkt auf ammoniakalische Silberlösung reducirend unter Abscheidung von metallischem Silber, und zwar, wie Edg. F. Smith und O. L. Shinn[2]) fanden, nahezu entsprechend der Gleichung:



$$MoO_2 + 2AgNO_3 + 4NH_3 + 2H_2O = (NH_4)_2MoO_4 + 2(NH_4)NO_3 + 2Ag.$$

Es verhält sich also hierin analog den Dioxyden seiner Verwandten W, U und S, doch reducirt MoO_2 Cupri- und Mercurisalze nicht, während WO_2 dies vermag.

Ein krystallisirtes wolframsaures Chromoxyd, $Cr_2O_3.5WO_3$, erhielten Edg. F. Smith und H. L. Dieck[3]) durch Zusammenschmelzen von Kaliumdichromat mit Wolframsäure.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wolframtrioxyd verläuft, wie H. Schiff[4]) hervorhebt, je nach Temperatur und wohl auch Druck verschieden, insofern bei niederer Temperatur gröfstentheils WO_2Cl_2, bei 200° aber, wie Teclu fand, WCl_6 gebildet wird.

Familie VII, Hauptgruppe: F, Cl, Br. J.

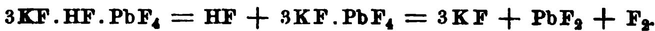
Zur Chemie des Fluors liegt namentlich eine Abhandlung von B. Brauner[5]) über Fluorplumbate vor, die, weil von

[1]) Compt. rend. 118, 804. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 47. — [3]) Ibid. 5, 13. — [4]) Ibid. 7, 91. — [5]) Ibid. 7, 1.

hervorragendem Interesse in dieser Richtung, besser hier als bei den Bleiverbindungen erwähnt wird.

Eine Lösung von Bleitetrafluorid, PbF_4, in Schwefelsäure scheidet beim Erhitzen auf 100° orangegelbe Krusten von Bleidisulfat, PbS_2O_8 oder $Pb(SO_4)_2$, ab, die mit Wasser in PbO_2 und Schwefelsäure zerfallen.

Ferner wurde erhalten Trikalium-Monohydro-Orthoplumbat, $3KF.HF.PbF_4$, d. h. das Salz einer Orthofluorbleisäure, $4HF.PbF_4$ oder H_4PbF_8. Dasselbe ist anscheinend isomorph mit Marignac's $3KF.HF.SnF_4$. Beim Erhitzen des Salzes entweicht etwas freies Fluor, was die erste sichere Isolirung dieses Elementes auf chemischem Wege darstellt:



$$3KF.HF.PbF_4 = HF + 3KF.PbF_4 = 3KF + PbF_2 + F_2.$$

Dafs Moissan die Gasdichte des Fluors etwas zu niedrig (1,265 statt 1,3165) fand, läfst sich nach Brauner vielleicht durch die Annahme erklären, dafs ein kleiner Theil (etwa 4 Proc.) der Molekeln F_2 in Atome F_1 zerfallen ist, wodurch auch die starke chemische Verwandtschaft des Fluors bedingt sein könnte.

Die freie Fluorbleisäure, $4HF.PbF_4$, wird durch Auflösen von Bleitetracetat, $Pb(C_2H_3O_2)_4$, in starker Flufssäure erhalten.

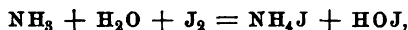
Das Bleitetrafluorid, PbF_4, scheint ein fester, citronengelber, in mehreren Modificationen existirender Körper zu sein.

Von Hydraten der Fluorwasserstoffsäure scheint nach R. Metzner[1]) nur das bei — 35° schmelzende $HF.H_2O$ existenzfähig zu sein.

Zur Darstellung von freiem Chlor für Laboratoriumszwecke in kleineren Mengen empfehlen F. A. Gooch und D. A. Kreider[2]) die Zersetzung von Kaliumchlorat durch Salzsäure in der Wärme. Das nöthig werdende Waschen mit heifser Manganchlorürlösung läfst jedoch die Methode als wenig bequem erscheinen.

Für die Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch hat Lothar Meyer[3]) einen Apparat construirt, mittelst dessen die Abscheidung gleicher Volumina von Wasserstoff und Chlor leicht gelingt.

Ueber die gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren liegt eine Abhandlung von Th. Seliwanow[4]) vor, die sich mit den Jod- und Chlorstickstoffen beschäftigt. Erstere betrachtet der Verf. als Amide der unterjodigen Säure, HOJ. Die erste Phase ist nach ihm:

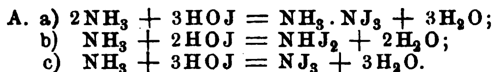


$$NH_3 + H_2O + J_2 = NH_4J + HOJ,$$

---

1) Compt. rend. 119, 682. — 2) Chem. News 70, 155; Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 17. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 850. — 4) Ibid. 27, 1012.

woran sich die Einwirkung der unterjodigen Säure auf Ammoniak anschliefst:



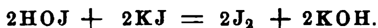
$$\text{A. a) } 2NH_3 + 3HOJ = NH_3.NJ_3 + 3H_2O;$$
$$\text{b) } NH_3 + 2HOJ = NHJ_2 + 2H_2O;$$
$$\text{c) } NH_3 + 3HOJ = NJ_3 + 3H_2O.$$

Die Reaction ist eine umkehrbare; denn sie kann, wie nachgewiesen wurde, auch im entgegengesetzten Sinne verlaufen, z. B.



$$\text{B. b) } NHJ_2 + 2H_2O = NH_3 + 2HOJ$$

und dann



$$2HOJ + 2KJ = 2J_2 + 2KOH.$$

In der That wurde aus zugesetzter neutraler Jodkaliumlösung Jod frei.

Da somit die Jodstickstoffe aus Ammoniak und unterjodiger Säure entstehen und bei ihrer Zersetzung wieder in diese zerfallen, so erscheinen sie als Amide der unterjodigen Säure. Analog hat man die Chlorstickstoffe als Amide der unterchlorigen Säure zu betrachten, wie ja Balard den Chlorstickstoff direct aus unterchloriger Säure und Ammoniak erhielt. Auch hier erscheint die Reaction umkehrbar:



$$\text{a) } NH_3 + 3HOCl = NCl_3 + 3H_2O; \quad \text{b) } NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl.$$

So setzt auch Chlorstickstoff in wässeriger Jodkaliumlösung Jod in Freiheit.

Das Bromat und Jodat des Kaliums, $KBrO_3$ und KJO_3, verlieren nach E. Cook[1]) beim Erhitzen ihren Sauerstoff ohne intermediäre Bildung von Perbromat oder Perjodat.

Ueber den Lösungszustand des Jods und die wahrscheinliche Ursache des Farbenunterschiedes seiner Lösungen haben Gerh. Krüfs und E. Thiele[2]) eine gröfsere Untersuchung durchgeführt, aus welcher sie den Schlufs ziehen, dafs die verschiedene Färbung der Jodlösungen in verschiedener Molekulargröfse ihren Grund habe, und zwar nehmen sie, wie auch andere Autoren, in den violetten Lösungen Molekeln J_2, in den braunen aber $(J_2)n$ an. Zwar weisen die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siede- und Gefrierpunktsmethode auch bei letzteren auf die Molekulargröfse J_2 hin, aber eine ähnliche Anomalie zeigen auch die Pikrinsäureverbindungen einiger Kohlenwasserstoffe, z. B. des Naphtalins und Anthracens, die ebenfalls ein Molekulargewicht ergeben, das auf einen Zerfall in die Componenten hindeutet, während Farbe und Löslichkeitsverhältnisse dagegen sprechen. Für die Annahme, dafs die violetten Lösungen die einfachsten, die braunen aber polymerisirte Molekeln enthalten, kann auch noch die Beobachtung angeführt werden, dafs durch Erhitzen

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 65, 802. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 52.

die braunen Lösungen in violette übergeführt werden, während starke Abkühlung die dissociirende Wirkung des Lösungsmittels aufhebt und die braune Farbe wieder herstellt.

Die Einwirkung reducirender Mittel, wie KJ, $Na_2S_2O_3$, As_2O_3, $FeSO_4$, $SnCl_2$ und KCNS, auf Jodsäure soll nach Charlotte F. Roberts[1]) bei Gegenwart von Salzsäure kein Jod, sondern Jodmonochlorid, ClJ, liefern, z. B.:



$$HJO_3 + 2KJ + 5HCl = 3H_2O + 2KCl + 3ClJ.$$

Zur Darstellung von reinem Kaliumjodat zur Titerstellung empfiehlt M. Gröger[2]) die Oxydation von Kaliumjodid durch Kaliumpermanganat in der Wärme.

Zur analytischen Chemie der Halogenverbindungen liegt auch diesmal wieder eine gröſsere Zahl von Arbeiten vor, die im Nachfolgenden nur ganz kurz charakterisirt werden sollen.

Der Nachweis von Perchloraten der Alkalien gelingt nach F. A. Gooch und D. Alb. Kreider[3]) auch neben Chloriden, Chloraten und Nitraten (letztere beiden vorher in Chloride zu verwandeln) durch Schmelzen mit Chlorzink, das nur mit dem Perchlorat freies Chlor liefert.

Chlorwasserstoffsäure läſst sich, auch neben Brom- und Jodwasserstoff, nach A. Villiers und M. Fayolle[4]) dadurch erkennen, daſs man durch $KMnO_4$ die Halogene frei macht und in eine essigsaure Lösung von Anilin mit Toluidin leitet, worin Chlor Anilinschwarz, bezw. bei geringen Mengen erst blaue, dann rothe Färbung hervorruft, während Brom und Jod farblose Producte geben.

Um kleine Mengen von Bromwasserstoffsäure oder Bromiden neben den entsprechenden Jodverbindungen nachzuweisen, empfehlen die Genannten[5]), das Jod erst durch Eindampfen mit Ferrichlorid auszutreiben.

R. Engel[6]) benutzt zur quantitativen Bestimmung von Brom neben Chlor in Salzen die Zersetzung der Bromide unter Freiwerden von Brom durch Ammoniumpersulfat in der Wärme, während Chloride nicht oxydirt werden; das ausgetriebene Brom wird in schwefliger Säure aufgefangen. P. N. Raikow[7]) fällt Jod neben Chlor durch Kupfersulfat und Phenylhydrazinhydrosulfat; während M. Gröger[8]) zur Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom die Ueberführung des ersteren durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung in Jodat und Titriren desselben mit Kaliumjodid anwendet.

---

[1]) Sill. Amer. Journ. of Sc. [3] 48, 151. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 13. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 13. — [4]) Compt. rend. 118, 1152, 1204, 1413; Bull. soc. chim. [3] 11, 537. — [5]) Ibid. 541. — [6]) Compt. rend. 118, 1263. — [7]) Chem.-Ztg. 18, 1661. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 52.

Aus einem Gemenge von Bromiden mit viel Chloriden läfst P. Jannasch[1]) das Brom durch $KMnO_4$ und Essigsäure austreiben. Hat man Chloride, Bromide und Jodide neben einander, so kann man zweckmäfsig, wie übrigens schon bekannt, das Jod durch Eisenchlorid frei machen, mit Schwefelkohlenstoff ausschütteln und in dieser Lösung titriren. (A. Villiers und M. Fayolle[2]).

Die elektrolytische Bestimmung der Halogene kann nach G. Vortmann[3]) in der mit Seignettesalz und Natriumhydroxyd versetzten Lösung geschehen unter Verwendung einer Silberscheibe als Anode, eines Platinbleches als Kathode. Das Halogen scheidet sich auf dem Silber als festhaftendes Silbersalz ab.

Familie VII, Nebengruppe: Mn.

Eine Atomgewichtsbestimmung des Mangans von J. M. Weeren[4]) aus dem Jahre 1893 wird jetzt erst allgemeiner bekannt; dieselbe ergab aus der Beziehung $MnO : MnSO_4$, sowie $MnSO_4 : MnS$ übereinstimmend Mn = 54,88 oder, auf den leeren Raum reducirt, Mn = 54,86, also den seither angenommenen Werth.

Doppelsalze des Mangantrichlorides, $MnCl_3$, erhielt G. Neumann[5]) durch Einwirkung von starker Salzsäure auf Braunstein bei niederer Temperatur und Zufügen der betreffenden Alkalichloride. $(NH_4)_2MnCl_5$ und K_2MnCl_5 bilden dunkelviolette Krystalle; die Abscheidung des freien Mangantrichlorids gelang jedoch nicht.

Stickstoffverbindungen des Mangans erhielt O. Prelinger[6]), und zwar aus fein vertheiltem Metall oder auch dem Manganamalgam durch Erhitzen im Stickstoff ein Mangannitrür, Mn_5N_2, als schiefergraues Pulver von $d_4^{18} = 6{,}58$. Glüht man jedoch Mangan oder sein Amalgam im Ammoniakstrome, so entsteht das dunklere, lebhaft metallglänzende Mangannitrid, Mn_3N_2; $d_4^{18} = 6{,}21$.

Familie VIII: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Von Hydraten des Ferrobromürs, $FeBr_2$, erhielt F. Volkmann[7]) solche mit 4 und $6H_2O$, während das Jodür deren drei, $FeJ_2 . 4H_2O$, $6H_2O$ und $9H_2O$, liefert.

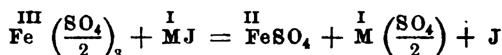
---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 8. — [2]) Compt. rend. 118, 1332; Bull. soc. chim. [3] 11, 544. — [3]) Monatsh. f. Chem. 15, 280. — [4]) Inaug.-Diss. Halle; Stahl u. Eisen 1893, 559; Fresen. Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 133. — [5]) Monatsh. f. Chem. 15, 489. — [6]) Ibid. 15, 391. — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26, 239.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul in Silicaten empfiehlt sich nach J. H. Pratt[1]), dieselben in Platintiegeln von der Anordnung der bekannten Rose'schen Tiegel mit Flufssäure und Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure aufzuschliefsen, was in etwa 10 Minuten geschehen ist, und dann mit Permanganat zu titriren.

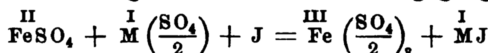
Das Molekulargewicht des Eisenchlorids fand P. Th. Müller[2]) nach der Siedemethode sowohl in alkoholischer, als ätherischer Lösung der Formel $FeCl_3$ entsprechend.

In analoger Weise, wie dies früher für Eisenchlorid[3]) geschah, haben Karl Seubert und R. Rohrer[4]) nun auch den Verlauf der Reaction zwischen Ferrisulfat und Jodkalium, bezw. Jodwasserstoff in seiner Abhängigkeit von der Zeit und der Masse der auf einander wirkenden Stoffe untersucht. Es ergab sich, dafs der Verlauf der Reaction



$$\overset{III}{Fe}\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + \overset{I}{M}J = \overset{II}{Fe}SO_4 + \overset{I}{M}\left(\frac{SO_4}{2}\right) + J$$

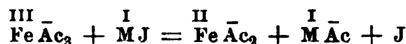
auch hier nur unter ganz bestimmten Bedingungen ein vollständiger ist, in der Regel aber nur ein Theil des nach der Umsetzungsgleichung zu erwartenden Jods frei wird, und zwar meist erheblich (bis über 20 Proc.) weniger, als bei Anwendung von Eisenchlorid unter sonst gleichen Versuchsbedingungen. Ferner wurde die Umkehrbarkeit der obigen Reaction in die entgegengesetzte



$$\overset{II}{Fe}SO_4 + \overset{I}{M}\left(\frac{SO_4}{2}\right) + J = \overset{III}{Fe}\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + \overset{I}{M}J$$

experimentell nachgewiesen.

Dieselben[5]) haben auch den Verlauf der Reaction bei Anwendung von Ferriacetat untersucht. Es fand sich, dafs Ferriacetat und Jodkalium weder in neutraler noch in stark essigsaurer Lösung in der Weise auf einander einwirken, dafs Jod hierdurch in Freiheit gesetzt wird. Fügt man jedoch freie Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so werden schon bei einem Verhältnifs von 3 Aeq. der genannten Säuren auf 1 Mol. Ferriacetat annähernd die gleichen Mengen an freiem Jod erhalten, wie bei Anwendung der äquivalenten Menge Eisenchlorid, bezw. Ferrisulfat. Jodwasserstoff liefert mit Ferriacetat zwar freies Jod, aber erheblich weniger, als mit den vorher genannten Ferrisalzen. Es scheint hiernach, als ob die Menge des bei der Reaction



$$\overset{III}{Fe}\bar{A}c_3 + \overset{I}{M}J = \overset{II}{Fe}\bar{A}c_2 + \overset{I}{M}\bar{A}c + J$$

[1]) Sill. Amer. Journ. Sc. [3] 48, 149. — [2]) Compt. rend. 118, 644. — [3]) Vgl. Jahrb. d. Chem. 3, 103. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 137. — [5]) Ibid. 7, 393.

im Endzustande in Freiheit gesetzten Jodes mit der Avidität der im Ferrisalz vorhandenen Säure zunimmt.

Studien über Eisenchromate veröffentlichte Ch. Lepierre[1]). Hiernach erhält man aus Eisensalzen und Chromaten stets Doppelsalze, welche das Eisen in der Oxydform enthalten, auch wenn von Ferrosalzen ausgegangen wurde; dieselben sind von roth bis gelb mit zwischenliegenden braunen Tönen gefärbt, bilden Analoga zu den basischen Sulfaten des Eisens und erscheinen als Farben in der Keramik verwendbar.

Aus der Untergruppe Fe, Co, Ni liegen ferner neue Atomgewichtsbestimmungen des Nickels und Kobalts von Clemens Winkler[2]) vor. Seine vor Jahresfrist ausgeführten Bestimmungen dieser Werthe hatten Ni = 58,90, Co = 59,67 ergeben[3]), ein Resultat, das auf Grund theoretischer Erwägungen überraschen mufste, da nur bei der Reihenfolge Co < Ni die Uebereinstimmung dieser Elemente mit ihren natürlichen Verwandten, für Co sowohl Fe als Rh und Ir, für Ni aber Cu und Pd, sowie Pt, auch in ihrer Stellung im System zum Ausdruck kommt. Winkler hat daher die mühsame Arbeit wieder aufgenommen, und zwar war die diesmal befolgte Methode, Auflösen der regulinischen Metalle in Jod und Ermittelung der hierzu verbrauchten Menge an letzterem, neu und von allen früher angewendeten unabhängig. Das Ergebnifs Ni = 58,7155 und Co = 59,3678 bestätigte die früher gefundene Reihenfolge Ni < Co, und so bleibt denn für jetzt nichts Anderes übrig, als sich mit der Thatsache abzufinden, dafs die Grösse des Atomgewichts hier nicht mit der Stellung im Systeme harmonirt, eine Anomalie, die ja auch in der Beziehung Te > J statt umgekehrt bis jetzt noch vorliegt.

Das Nickelsulfid löst sich bekanntlich bei seiner Ausfällung mit Alkalisulfiden oder gelbem Schwefelammonium (nicht aber farblosem) in geringer Menge unter Dunkelfärbung in den Fällungsmitteln auf. Nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, verliert es diese Eigenschaft, unter Uebergang, wie A. Villiers[4]) annimmt, in eine besondere Modification. Beim Kobaltsulfid vollzieht sich die Umwandlung so rasch, dafs unter gewöhnlichen Verhältnissen die Bildung der löslichen Abart kaum bemerkt wird.

Zur Ueberführung von Schwefelnickel in Nickeloxydul in der quantitativen Analyse, verwendet man nach F. W. Schmidt[5]) zweckmäfsig ammoniakalisches Quecksilbercyanid.

Von Alkalinitrosochloriden des Rutheniums, $M_2RuCl_5(NO)$, welche Claus für Doppelsalze M_2RuCl_6 eines

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11 u. 12, 1115. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 1. — [3]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 104. — [4]) Compt. rend. 119, 1263. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1624.

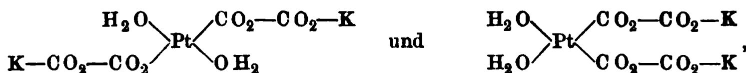
Tetrachlorids $RuCl_4$ hielt, hat J. L. Howe[1]) solche dargestellt, in denen $M_2 = (NH_4)_2$, Rb_2 und Cs_2 ist.

Das Atomgewicht des Palladiums haben E. H. Keiser und M. B. Breed[2]) mit sorfältigst gereinigtem Material aufs Neue bestimmt und die frühere Zahl 106,27 fast ganz genau (jetzt 106,245) wieder erhalten.

Doppelbromüre des Palladiums der allgemeinen Formel $\overset{I}{M}_2PdBr_4$ (+ xH_2O), worin $\overset{I}{M}_2 = K_2$, $(NH_4)_2$, Sr und Mn war, wurden von Edgar F. Smith und D. L. Wallace[3]) dargestellt.

Zur Darstellung von Platinchloriden giebt M. Carey Lea[4]) neue bequeme Methoden an. Die eine beruht auf der Reduction des Platinisalzes mittelst Kaliumbisulfit, nach der anderen verwendet man zum gleichen Zwecke Natrium- oder Kaliumhypophosphit. In letzterem Falle scheint sich bei zu weit getriebener Einwirkung ein Subchlorid des Platins zu bilden.

Zur Constitution der Platoso-Oxalylverbindungen macht G. H. Söderbaum[5]) gegenüber der Auffassung Werner's, dafs die von Söderbaum beobachteten zwei Isomeren stereochemisch verschieden seien im Sinne der Raumformeln



geltend, dafs aus den beiden Isomeren dieses Salzes je 2 Mol. Wasser ausgetrieben werden können, ohne dafs die Verschiedenheit verschwindet, und dafs beim Auflösen und Wiederauskrystallisiren die ursprünglichen Salze wieder erhalten werden, während die obigen Formeln die Identität der wasserfreien Salze voraussehen lassen. Die Thatsache, dafs die dunkle kupferbraune Platosooxalsäure ausgesprochene Neigung zur Bildung saurer Salze, wie zum Beispiel $HK_5Pt''_3(C_2O_4)_6 . 6H_2O$, zeigt, die helle gelbe aber nicht, legt eher den Gedanken nahe, dafs erstere eine polymere Modification der letzteren ist, doch sprechen wieder manche Gründe gegen diese Auffassung.

Zum Schlusse mögen, wie im letzten Jahre, die Arbeiten über Metallammoniakverbindungen hier eine Stelle finden. Die Auffassung Alfr. Werner's von der Constitution dieser Körper hat dort eine ausführliche Besprechung erfahren[6]). Es sei hier daran erinnert, dafs er die verschiedene Function der einwerthigen Säurereste in diesen Salzen davon abhängig erachtet, ob die betreffenden Atome oder Atomgruppen in unmittelbarer Bindung mit dem Metallatom stehen oder nicht; oder, um in der Sprache seiner

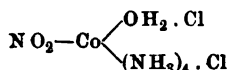
[1]) Amer. Chem. Journ. 16, 388. — [2]) Ibid. 16, 20. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 380. — [4]) Ibid. 8, 121. — [5]) Ibid. 6, 45. — [6]) Jahrb. d. Chem. 3, 107 u. ff.

Hypothese zu reden, ob sie sich in der ersten Wirkungssphäre des betreffenden Metallatoms befinden oder in der zweiten: nur in letzterem Falle werden sie als Ionen wirken. So werden im Luteokobaltchlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, alle drei Chloratome durch Silbernitrat in der Kälte gefällt, im Chloropurpureokobaltchlorid, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, aber nur noch zwei derselben, weil das dritte an Stelle einer NH_3-Gruppe an das Kobaltatom getreten ist. In weiterer Verfolgung dieser Untersuchungen hat Werner in Gemeinschaft mit A. Miolati[1]) die Leitfähigkeit einer grofsen Anzahl dieser Salze bestimmt, um so ein Urtheil über die Function der Säurereste in denselben zu gewinnen. Es ergab sich, dafs die Werthe der molekularen elektrischen Leitfähigkeit bei 1000 Liter Verdünnung betragen für Verbindungen mit

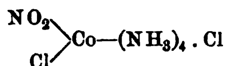
1 Ion aufserhalb des Radicals	96,7—108,5
2 Ionen „ „ „	234,4—267,6
3 „ „ „ „	383,8—426,9
4 „ „ „ „	522,9

Die Messung der molekularen Leitfähigkeit ist daher für die Beurtheilung der Constitution eines solchen Salzes von Bedeutung. Zuweilen nimmt die Leitfähigkeit mit der Zeit so stark zu, dafs man zu der Annahme geführt wird, es fänden Umsetzungen in dem Sinne statt, dafs Säurereste aus dem Radicale austreten und hierdurch „ionisirt“ werden.

Andererseits hat S. M. Jörgensen[2]) seine letzte Abhandlung[3]) noch wesentlich vervollständigt und erweitert, namentlich hinsichtlich der Darstellung und Constitution der Aquotetramminxanthokobaltsalze, sowie der Dinitrotriamminkobaltsalze. Das Aquotetramminxanthokobaltchlorid



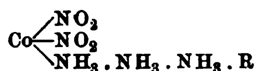
wird leicht aus dem wasserfreien Chloronitrotetramminchlorid



erhalten, in welchem das eine Chloratom an eine „besondere Valenz“ des Kobaltatoms gebunden zu sein scheint, da es andere Eigenschaften zeigt, als sonst das Purpureochlor, namentlich auch, selbst bei gänzlichem Ausschlufs von Wasser, als Ion fungirt. Für die Dinitrotriamminkobaltsalze wird die Constitutionsformel

---

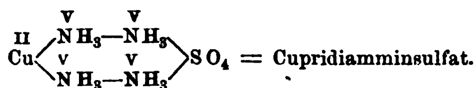
[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 506. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 289. — [3]) Jahrb. d. Chem. 3, 112; daselbst ist zu lesen 5, 147 statt 4, 147.



angenommen, also das Vorhandensein einer dreigliedrigen Ammoniakgruppe in denselben. In dem angeschlossenen theoretischen Theile tritt Jörgensen der Werner'schen Hypothese entgegen, indem er sowohl die sachlichen Grundlagen als unrichtig oder doch unsicher bezeichnet, wie auch die Zulässigkeit der theoretischen Schlufsfolgerungen bestreitet. Er ist dagegen der Ansicht, dafs die von ihm vertretene Auffassung der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniaksalze sich in allen wesentlichen Punkten den Thatsachen eng anschliefst, namentlich auch die grofse Aehnlichkeit der beständigeren Metallammoniaksalze mit den Salzen der substituirten Amin- und Ammoniumbasen aus einer analogen Constitution erklärt, ebenso die Uebergänge der Reihen in einander, wie durch eine tabellarische Zusammenstellung (a. a. O. S. 330) dargethan und ausführlich begründet wird.

Im Vordergrunde des Interesses steht auf diesem Gebiete demnach zur Zeit die Frage nach der Constitution der Metallammoniakverbindungen im Allgemeinen. Nachdem im letzten Jahre die Ansichten von Werner an dieser Stelle [1]) eine ausführliche Darlegung erfahren haben, dürfte eine Zusammenfassung der Hauptpunkte der Theorie von Jörgensen nicht unwillkommen sein.

Jörgensen fafst, in Uebereinstimmung mit den älteren Anschauungen von Claus und Blomstrand über gepaarte Ammoniakverbindungen, die eigentlichen Ammoniakbasen als Körper auf, welche die Ammoniakgruppe NH_3 enthalten, jedoch mit fünfwerthigem Stickstoff, so dafs das Radical $-\overset{v}{N}H_3-$ zweiwerthig auftritt; es wird als Ammin bezeichnet. Diese Ammingruppen haben die Fähigkeit, sich zu Ketten aneinander zu lagern, die nach der Zahl der in der einzelnen Kette verbundenen NH_3-Gruppen unterschieden werden. So erscheint das Doppelsalz schwefelsaures Kupferammoniak, $CuSO_4 . 4NH_3$, als

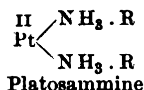


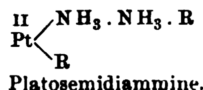
Isomerien können dadurch entstehen, dafs die gleiche Zahl von Ammingruppen sich zu Ketten von ungleicher Länge, um es bildlich auszudrücken, vereinigen und dafs bald mehrere Ketten, bald nur eine, mit dem Metallatom verbunden sein können. In

---

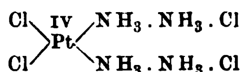
[1]) Jahrb. d. Chem. 3, 107.

dieser Weise erklären sich die beobachteten Isomerien ungezwungen als Structurisomerien, z. B.:

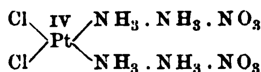

Platosammine


Platosemidiammine.

Es können also die Säurereste oder negativen Radicale R, z. B. Cl, Br, J, SO_4, NO_3, NO_2, sowohl direct als auch indirect, durch Vermittelung der Amminkette, an das Metallatom gebunden sein. Es zeigen nun diese Säurereste R in den verschiedenen Salzen häufig ein verschiedenes Verhalten. So kann aus dem Chloroplatinidiamminchlorid

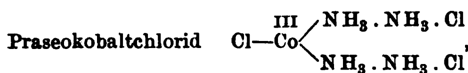


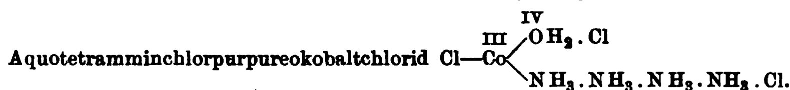
durch Silbernitrat zunächst nur die Hälfte des Chlors gefällt werden, während das Chloroplatinidiamminnitrat



zunächst gar keinen Chlorsilberniederschlag liefert. Das besondere Verhalten der nicht fällbaren Chloratome erklärt Jörgensen's Theorie durch deren festere Bindung direct an das Metallatom, während die nur durch Vermittelung der Amminketten gebundenen R-Gruppen oder Atome lockerer gebunden sind und daher leichter abgespalten werden oder, um es modern auszudrücken, leichter ionisirbar sind. Die ersteren entsprechen also den bei Werner intraradical oder in der ersten Sphäre gelegenen, die letzteren den extraradicalen oder in der zweiten Sphäre befindlichen. In einem wie dem anderen Falle ist also die Ermittelung des Verhaltens der R-Gruppen, ob sie als Ion auftreten oder nicht, für die Beurtheilung der Constitution von gröfster Bedeutung, und es ist in dieser Hinsicht die Hereinziehung der molekularen Leitfähigkeit als Kriterium ein wichtiger Fortschritt. So lange die Zahl der R-Ionen mit derjenigen der in Jörgensen's Formeln an NH_3-Ketten gebundenen R stimmt, vermögen diese ebenso gut als die Werner'schen eine Erklärung des verschiedenen Verhaltens zu geben.

Die Constitution der oben erwähnten Kobaltbasen stellt sich nach Jörgensen in ganz analoger Weise dar, wie dies für die Platinbasen gezeigt wurde. So ist





Die Theorie von Jörgensen gestattet bis jetzt, mit den üblichen Begriffen der Valenz- und Structurlehre auszukommen[1]), während Werner's Anschauungen, so anregend und originell sie sind, eigentlich der Willkür in dieser Hinsicht Thür und Thor öffnen, denn die Annahme eines Metallatomes, dessen Valenz durch die Bindung von sechs NH_3- oder H_2O-Gruppen nicht beeinflufst wird, während wieder andere Gruppen Valenzen beanspruchen, ist in ihren allgemeinen Consequenzen sehr weittragend. Freilich hat auch Jörgensen in einem bestimmten Falle durch die Heranziehung einer „besonderen Valenz" des Kobaltatoms mit der Tradition gebrochen. Die „Ionisirung" einer R-Gruppe am Metallatom (oder nach Werner im Complexe der ersten Sphäre), auf deren Möglichkeit auch Beobachtungen von Werner und Miolati hinweisen, läfst sich indessen selbst bei Abwesenheit von Wasser wohl noch in anderer Weise erklären, als durch die Annahme heterogener Valenzen des Metallatoms. Jedenfalls wird erst eine Uebereinstimmung über die thatsächlichen Grundlagen zu erstreben sein, ehe der Werth beider Hypothesen endgültig gegen einander abgewogen werden kann.

Einen Ueberblick über die gegenwärtigen Ansichten von der Constitution der zusammengesetzten Metallbasen giebt N. Kurnakow[2]); er ordnet die verschiedenen Auffassungen in vier Hauptgruppen ein:

I. Theorie des fünfwerthigen Stickstoffs oder die Ammoniumtheorie in ihren verschiedenen Formen (Graham, Hofmann, Boedecker, Blomstrand, Cleve, Jörgensen).

II. Annahme einer Mehrwerthigkeit der Halogene etc. in den complexen Salzen (Armstrong, Reychler).

III. Hypothesen über die höchsten Typen der Metallverbindungen (Mendelejew); Werner's Anschauungen.

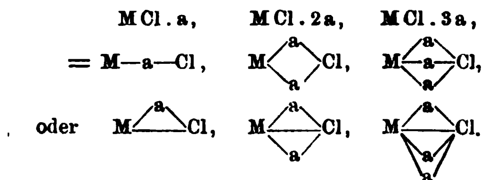
Für und wider jede dieser Hypothesen lassen sich Gründe ins Feld führen.

Eine von Kurnakow selbst gegebene Formulirung der Salze MCl.a, MCl.2a, MCl.3a, worin a die Gruppe NH_3 be-

---

[1]) In den Aquotetramminverbindungen fungirt, ebenso wie NH_3, so auch H_2O als zweiwerthiges Radical, indem O vierwerthig angenommen wird (s. auch S. 127, 128). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 693; ref. in Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 108.

deutet, soll veranschaulichen, dafs jede Ammoniakgruppe mit dem Metall und dem Halogen in unmittelbare Verbindung treten kann; sie nimmt, wie man sieht, die Hypothesen I und II gleichzeitig in Anspruch:



Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

> „Denken wir uns das Weltall zerlegt in Elemente mit unveränderlichen Qualitäten, so sind die einzigen noch möglichen Aenderungen in einem solchen System räumliche, d. h. Bewegungen, und die äusseren Verhältnisse, durch welche die Wirkung der Kräfte modificirt wird, können nur noch räumliche sein, also die Kräfte nur Bewegungskräfte, abhängig in ihrer Wirkung nur von den räumlichen Verhältnissen."

Zwei Ereignisse sind es, welche im abgelaufenen Jahre für uns von Bedeutung gewesen sind: ein trauriges und ein freudiges. Am 8. September 1894 schlofs Hermann von Helmholtz die Augen, der grofse Forscher, der den als Motto an die Spitze des diesjährigen Berichtes gestellten Satz am 20. Juli 1847 in seinem berühmten Vortrag „Ueber die Erhaltung der Kraft" ausgesprochen hat. Fast 50 Jahre sind seitdem dahingegangen und gerade die letzte Zeit hat es erst gewagt, an die Erforschung der räumlichen Verhältnisse im chemischen Sinne heranzutreten. Möge die Erinnerungszeile, die wir dem grofsen Todten weihten, zugleich den jüngeren Fachgenossen eine Mahnung sein, seine Werke zu studiren, in denen so viele und reiche Gedanken ruhen, die zum experimentellen Leben zu erwecken manchem Zukunftschemiker vorbehalten sein dürfte.

Das zweite Ereignifs, das freudige, ist das 25jährige Jubiläum der ersten Alizarinsynthese, welches wir am 11. Januar 1894 hätten begehen können. Was die organische Chemie seit jener Zeit durch die erfolgreichen Beziehungen zur Praxis gewonnen hat, das ist den Zeitgenossen so gegenwärtig, dafs darüber kein Wort zu verlieren ist. Die Wissenschaft hat aber die Unterstützung, die ihr seitens der Technik zu Theil geworden, auch gewissenhaft ausgenutzt: davon zeugen die reichen Fortschritte im letzten Vierteljahrhundert.

Wer die Blicke noch weiter rückwärts schweifen lassen will, dem wird die II. Auflage der „Geschichte der Chemie von E. v. Meyer[1])" willkommen sein. Die specielle Geschichte der organischen Chemie ist von 32 auf 45 Seiten erweitert worden. Noch viele andere Bücher sind im letzten Jahre erschienen, die für den Arbeiter auf dem Gebiete der organischen Chemie, ebenso wie für den Lehrer und Schüler von Interesse sind. Wir wollen versuchen, die wichtigsten, so weit wir Kunde von ihrem Erscheinen erhielten, hier aufzuführen.

„Grundzüge der mathematischen Chemie" von G. Helm[2]) wie auch die „Kinetische Theorie der Gase" (I.) von O. E. Meyer[3]), II. Auflage, sind geeignet, uns über Manches zu informiren, was zur Herbeiführung eines wirklichen Fortschrittes auf dem Gebiete der theoretischen Ueberlegungen in Bezug auf organische Verbindungen unerläfslich erscheint. Die bisher erzielten Fortschritte sind zusammengestellt von J. H. van't Hoff in der zweiten Auflage seiner „Lagerung der Atome im Raume"[4]), während der nun erschienene II. Theil meines „Handbuches der Stereochemie"[5]) aufser der Isomeriefrage auch die Beeinflussung der chemischen Reactionen durch die räumlichen Verhältnisse zu schildern sucht.

Von Lehrbüchern der organischen Chemie nennen wir folgende: E. Erlenmeyer: „Lehrbuch der organischen Chemie", II. Theil, 1. Band; Schlufs[6]): „Aromatische Verbindungen", begonnen von R. Meyer, fortgesetzt von H. Goldschmidt, beendigt von K. v. Buchka. Das Werk, dessen Vollendung aufgegeben ist, wird doch namentlich zur Orientirung über die Stickstoffverbindungen Manchem von Nutzen sein können. — „Pinner's Repetitorium[7]) der organischen Chemie" ist in 10. Auflage erschienen, es wendet sich bekanntlich an Mediciner und Pharmaceuten. Für beide ist gründliche Kenntnifs der organischen Chemie heutzutage unerläfslich, so sei denn den Medicinern namentlich noch die „Organische Chemie für Aerzte in 12 Vorlesungen" von F. Ahrens[8]) namhaft gemacht, den Chemikern aber mitgetheilt, dafs die altbewährte „Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie" von V. v. Richter durch R. Anschütz in 7. Auflage neu bearbeitet wurde, und dafs in der bisher erschienenen ersten Hälfte: „Die Chemie der Fettkörper" auch die neuesten Errungenschaften berücksichtigt sind. Von dem schon früher angezeigten trefflichen „Lehrbuch der

[1]) Leipzig, Veit u. Co. — [2]) Leipzig, W. Engelmann. — [3]) Breslau, Maruschke u. Berendt. — [4]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [5]) Frankfurt a. M., H. Bechhold. — [6]) Leipzig, C. F. Winter. — [7]) Berlin, R. Oppenheim. — [8]) Stuttgart, F. Enke.

organischen Chemie" von V. Meyer und P. Jacobson[1]) ist die erste Abtheilung des II. Bandes erschienen, in der wir den „isocyklischen" Verbindungen begegnen, unter denen auch ein Theil der Benzolderivate schon abgehandelt ist.

Für den „praktischen Gebrauch" im Laboratorium sind bestimmt die Werke von H. Erdmann: „Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate"[2]), von L. Gattermann: „Die Praxis des organischen Chemikers"[3]). Derartige Bücher haben unverkennbare Vortheile, erleichtern sie doch den Schülern die Möglichkeit, sich im Präparatendarstellen zu üben, ohne das so wichtige Quellenstudium überflüssig erscheinen zu lassen.

Für den Hörsaal empfiehlt sich die Tabelle von G. W. A. Kahlbaum: „Die Siedecurven der normalen Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure"[4]).

Von speciellen Gebieten der organischen Chemie sind berücksichtigt worden: „Die Arzneimittel der organischen Chemie" von H. Thoms[5]); „Die neueren Arzneimittel" von B. Fischer[6]); „Die Riechstoffe" von St. Mierzinski (7. Auflage[7]). Wer sich über die in der letzten Zeit so wichtig gewordenen Gährungsorganismen zu orientiren wünscht, sei auf den „Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den Gährungs-Organismen" von A. Koch[8]) hingewiesen. Endlich seien auch die Berichte erwähnt, welche die Firmen E. Merck in Darmstadt und Schimmel u. Co. in Leipzig von Zeit zu Zeit versenden, aus denen viel Interessantes über Alkaloide, neue Arzneistoffe einerseits, ätherische Oele andererseits zu erfahren ist.

In englischer Sprache sind folgende Werke erschienen, die für uns das eine oder andere Interessante bieten dürften:

Ch. Sohn: „Dictionary of the active principles of plants: Alkaloïds; Bitter principles; Glucosides"[9]), ein Nachschlagewerk, welches in seinen drei Theilen sehr praktisch angelegt ist.

C. Schorlemmer: „The rise and development of organic chemistry"[10]). Revised by A. Smittells.

Watt's „Dictionary of chemistry, Revised and entirely re-written by M. M. Pattison, Muir and H. Foster Morley. 4 vol. Vol. 4 with addenda[11]).

St. Kipping and W. H. Perkin: „Organic chemistry", Pt. I[12]).

---

[1]) Leipzig, Veit u. Co. — [2]) Stuttgart, F. Enke. — [3]) Leipzig, Veit u. Co. — [4]) Leipzig, Breitkopf u. Härtel. — [5]) Berlin, J. Springer. — [6]) Ibid. — [7]) Weimar, B. F. Voigt. — [8]) Braunschweig, H. Bruhn. — [9]) London, Baillière, Tindall and Co. — [10]) London, Macmillan and Co. — [11]) London, Longmans, Green and Co. — [12]) Philadelphia, Lippincott and Co.

G. S. Turpin: „Lessons in organic chemistry", Pt. I[1]).

F. Power: „Descriptive Catalogue of Essential Oils and organic chemical Praeparations" (Monographie der ätherischen Oele)[2]).

A. Bernthsen: „A text-book of organic chemistry". Translated by G. M'Gowan. Zweite englische Ausgabe[3]).

F. W. Pavy: „The physiology of the carbohydrates"; their application as food and relation to diabetes[4]). (Monographie der Kohlehydrate, auch in chemischer Beziehung.)

Von Werken in französischer Sprache sind uns folgende bekannt geworden:

Oechsner de Coninck: „Cours de chimie organique"[5]).

Ch. Moureu: „Etude théorique sur les composés pyridiques et hydropyridiques[6]).

Ins Russische sind die „Grundsätze der Thermochemie" von Jahn[7]), sowie die „Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen" von J. Remsen[8]) übersetzt.

Endlich hat auch die skandinavische chemische Literatur eine Bereicherung erfahren durch das „Lärobok i organisk Kemi" von E. Hjelt und O. Aschan[9]).

Unter den lieferungsweise erscheinenden gröfseren Werken ist beim Absenden dieses Berichtes das „Handbuch der organischen Chemie" von F. Beilstein[10]) bis zur 43. Lieferung vorgerückt, in welcher die aromatischen Säuren begonnen werden. Das Ladenburg'sche „Handwörterbuch der Chemie" hat Artikel über Weinsäure, Xylole und Zimmtverbindungen gebracht, die die einschlägige Literatur in weitem Umfang umfassen, während in einer Reihe kürzerer Uebersichten in den neuen Lieferungen des Fehling'schen „Handwörterbuches" folgende für den „Organiker" interessantere Objecte abgehandelt sind: Sinalbin, Sinapin, Sinkalin, Skatol, Sobreol, Socaloin, Solanin, Solaröl, Sorbinsäure, Sorbit, Sorbose, Spaltpilze und Sparteïn.

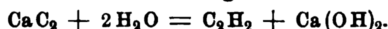
Den Stoff zu dem vorliegenden Bericht haben wir hauptsächlich den bekannten Zeitschriften entnommen, über deren Umfang ja im Vorjahre[11]) eine kleine Statistik gegeben wurde. Inzwischen sind zwei neue Zeitschriften erschienen, durch deren Erwähnung wir einer wichtigen Epoche in der Entwickelung der Chemie und speciell auch der organischen Chemie zu gedenken

---

[1]) London, Macmillan and Co. — [2]) New-York, Fritzche Brothers. — [3]) London, Blackie and Son. — [4]) Ibid., J. and A. Churchill. — [5]) Paris, G. Masson. — [6]) Ibid., G. Carré. — [7]) Petersburg, C. Ricker. — [8]) Kiew, J. Kuschnerew. — [9]) Helsingfors, G. W. Edlund; Stockholm, Samson u. Wallin. — [10]) Hamburg und Leipzig, L. Voss. — [11]) Dieses Jahrb. 1893, 3, S. 228.

veranlafst werden. Es handelt sich um das Gebiet der „Elektrochemie“.

Wie rege die Bestrebungen gerade auf diesem Felde in der jüngsten Zeit geworden sind, das zu schildern, ist hier nicht der Platz; es sei nur an die Gründung einer eigenen „elektrochemischen Gesellschaft“ erinnert und an die Bestrebungen, der Elektrochemie an den Hochschulen den ihr unzweifelhaft gebührenden Platz einzuräumen. Dafs die Versuche, organische Körper auf elektrolytischem Wege zu erzeugen, in der Praxis schon festen Fufs gefafst haben, geht aus mehrfachen Berichten hervor, die in den beiden neuen Organen: „Elektrochemische Zeitschrift“ (Herausgeber N. v. Klobukow, Redacteur A. Neuburger) und „Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie“ (Herausgeber A. Wilke) enthalten sind. Wir haben für diesmal noch davon abgesehen, der Elektrochemie der organischen Verbindungen ein eigenes Capitel zu widmen und die einschlägigen Reactionen noch an den geeigneten Stellen unsererer seitherigen Capiteleintheilung geschildert. Nur eines hochinteressanten Fortschrittes sei hier schon gedacht. Bei der grofsen Bedeutung, die das Acetylen zur Erzeugung complicirterer organischer Verbindungen in theoretischer Beziehung besitzt, darf die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs aus Calciumcarbid nicht unterschätzt werden. Das Calciumcarbid[1]) aber ist neuerdings in bequemer und wie es scheint ergiebiger Menge darzustellen möglich: einmal nach dem Verfahren von Moissan in dessen elektrischem Ofen und dann nach dem Procefs von Thomas L. Willson durch die Wirkung eines Stromes von 4000 bis 5000 Ampère auf Kalk und und Kohlenpulver. Die Ueberführung des Carbides in Acetylen entspricht der Gleichung:



$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Für den denkenden Chemiker entsteht mit der leichten Zugänglichkeit des Acetylens eine grofsartige Perspective[2]) auf die zu erwartenden Umwälzungen in der Beschaffung der Ausgangsmaterialien für die Darstellung der organischen Verbindungen.

Nomenclatur.

Eine Reihe von Vorschlägen sind im letzten Jahre gemacht worden, welche weniger allgemein reformirender Natur sind, als

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1895, S. 499. — [2]) Vergl. l. c. 515.

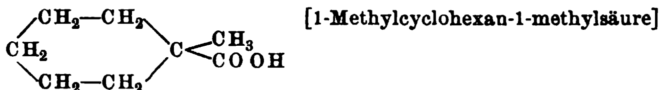
vielmehr dem Bedürfnifs nach präciserer Bezeichnung einzelner Körperclassen gerecht geworden sind.

So schlägt E. Bamberger[1]) für aromatische Kohlenwasserstoffradicale (Phenyl, Tolyl etc.) die allgemeine Bezeichnung: „Alphyl" vor.

C. Hartmann und V. Meyer[2]) wollen alle den Ammoniumbasen analogen Verbindungen durch die Endung „onium" ausdrücken:

$HO.N(CH_3)_4$ Tetramethylammoniumhydroxyd
$HO.S(CH_3)_3$ Trimethylsulfoniumhydroxyd
$HO.J(C_6H_5)_2$ Diphenyljodoniumhydroxyd.

Für die Gruppirung zweier Substituenten an demselben Kohlenstoff eines gesättigten Ringes schlägt W. Markownikoff[3]) den Buchstaben „g", von „γείτων" (Nachbar) herrührend, vor, z. B. g-Octonaphtensäure:



Ueber die Anwendung des Buchstabens „*r*" (racemisch) haben sich E. Fischer[4]) und A. Ladenburg[5]) ausgesprochen. Ersterer hat bekanntlich zur Unterscheidung der optischen Isomeren die Zeichen *d*, *l*, *i* eingeführt, die vielfach angenommen wurden. Doch hat A. Hantzsch[6]) „*d*" durch das dem Deutschen „rechts" entnommene „*r*" ersetzt, was einerseits verwirrend wirken mufs, andererseits für den internationalen Gebrauch unbequem ist. Dafs die Bezeichnung der racemischen Natur eines Körpers durch „*r*" bei den complicirteren Gebilden allein auch nicht ausreicht, liegt auf der Hand, da ja immer häufiger mehrere der Traubensäure analoge, also racemische Modificationen, z. B. vier Pentoxypimelinsäuren von structuridentischen Substanzen beobachtet werden.

E. Fischer[7]) macht nun den Vorschlag, in der Zuckergruppe sich in folgender Weise zu helfen, um die Configuration auszudrücken. Hierzu sollen die Zeichen + und — dienen, welche aber nicht mehr, wie früher bei van't Hoff, den Einflufs des einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffs auf die optischen Eigenschaften der Molekel ausdrücken, sondern die Lage eines Substituenten auf der rechten oder linken Seite einer Configurationsformel anzeigen sollen.

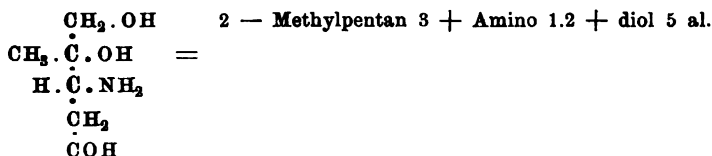
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2583. — [2]) l. c. S. 505. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 86. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1525, 3225. — [5]) l. c. S. 3064. — [6]) Grundrifs d. Stereochemie 1893. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3221.

Im Einklange mit den Principien des Genfer Nomenclaturcongresses werden z. B. bezeichnet:

Traubenzucker	als:	Hexose (bezw. Hexanpentolal)	+ — + +
l-Glucose	„	Hexose („ „)	— + — —
Xylose	„	Pentose („ Pentantetrolal)	+ — +
Rhamnose	„	Methylpentose bezw. Hexan-2, 3, 4, 5-tetrolal	+ + — ?.
d-Fructose	„	α-Ketohexose (Hexanpentol-2-on)	— + +
Inactive Weinsäure	„	Butandiolsäure + + oder — —	
Dulcit	„	Hexanhexol + — — + oder — + + —	

Um dieses Princip auf alle übrigen Verbindungen der Fettreihe (sowie auch auf cyklische Systeme) mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen anzuwenden, soll, im Einklange mit den Genfer Beschlüssen, die Formel so gestellt werden, dafs die gewöhnliche Numerirung der Substituenten oben beginnt und bei den complicirten Systemen das sterische Zeichen gleich hinter der Nummer angegeben wird, z. B.:

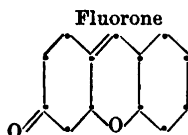


Von Einzelbezeichnungen seien erwähnt:

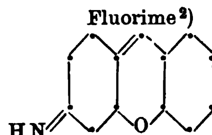
Styro[1]) für $C_6H_5—CH{=}CH—$

[Styryl bekanntlich $C_6H_5—CH{=}CH—CH_2—$]

Fluorone



Fluorime[2])

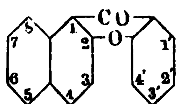


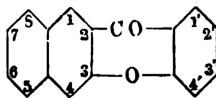
Bei Körpern vom Carbazol- und Anthracentypus, welche an Stelle von einem Phenylen ein Naphtylen enthalten, soll dem Namen der Stammsubstanz „Naphto“ vorgesetzt werden; sind zwei Naphtylengruppen an Stelle der beiden Phenylene vorhanden, so soll dies durch „Dinaphto“ ausgedrückt werden.

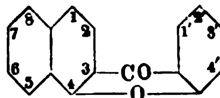
C. Graebe[3]), von welchem die Vorschläge ausgingen, knüpft daran auch Vorschläge über die Bezifferung dieser Gebilde, z. B.:

---

[1]) Knövenagel, Liebig's Ann. d. Chemie 281, 40. — [2]) R. Möhlau u. P. Koch, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2887. — [3]) Ibid. 27, 3066 (daselbst ist statt „Naphtylen“ stets „Naphtalen“ gedruckt, was freundlicher Mittheilung des Herrn C. Graebe zufolge corrigirt werden mufs.







1.2-Naphtoxanthon 2.3-Naphtoxanthon 3.4-Naphtoxanthon.

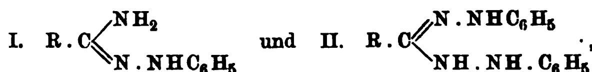
In der Gruppe der stickstoffhaltigen Verbindungen erscheint erwähnenswerth der Ausdruck:

Bisdiazobenzolanilid für die eine offene, fünfgliedrige Stickstoffkette enthaltende Verbindung[1]):

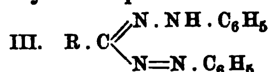


Ueber die Nomenclatur der Harnstoffverbindungen hat L. Maquenne[2]) Vorschläge gemacht, bei denen analog den Bezeichnungen Amine, Amiden, Imine, Imiden die Ausdrücke Uramine, Uramide, Urimine und Urimide gebildet wurden.

Als Azidine bezeichnete anfangs A. Pinner[3]) Körper der Typen:



später[4]) wurden diese Körper als Hydrazidine bezeichnet und der Name Azidine den Oxydationsproducten



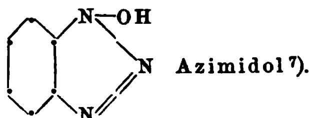
beigelegt. Solche Azidine haben weiterhin H. v. Pechmann und E. Bamberger unabhängig von einander bearbeitet und als „Formazyl"verbindungen beschrieben.

Endlich hat der zuletzt genannte Autor für den obigen Typus I neuerdings die Bezeichnung „Amidrazone"[5]) in Vorschlag gebracht. Pinner empfiehlt dem gegenüber, die ältere, dem Worte Amidin nachgebildete Bezeichnung:

Hydrazidin

beizubehalten[6]).

R. Nietzki und E. Braunschweig nennen die folgende Substanz

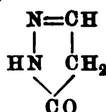


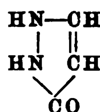
Azimidol[7]).

---

[1]) H. v. Pechmann und L. Frobenius, l. c. S. 703. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 907. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 183, 2002. — [4]) Die Imidoäther, Berlin 1892 (vergl. Jahrb. 1892, S. 99). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2389. — [6]) l. c. 27, 3274. — [7]) l. c. 27, 3383.

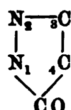
Für die **Pyrazolone** macht R. v. **Rothenburg**[1]) den Vorschlag, die Gebilde



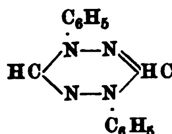


als **Pyrazolon** resp. **Isopyrazolon**

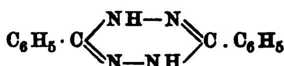
zu bezeichnen und die Bezifferung nach folgendem Schema zu wählen:



Nimmt man in solchen heterocyklischen Systemen den Stickstoff in die Bezifferung mit auf, so können die seither benutzten Buchstaben „n" bezw. „c" in Wegfall kommen, z. B.[2]):

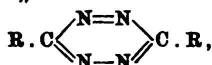


n-Diphenylisodihydrotetrazin

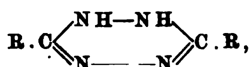


c-Diphenylisodihydrotetrazin.

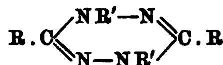
Mit dem Ausdruck: „**Tetrazin**" will A. **Pinner** die Körper



mit „**Dihydrotetrazin**" den Typus

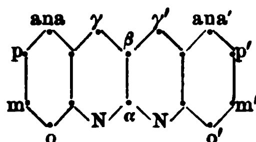


dagegen mit „**Isodihydrotetrazin**" das Gebilde



bezeichnet wissen[3]).

„**Naphtinolin**" nennt A. **Reissert**[4]) das polycyklische System:

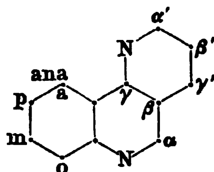


---

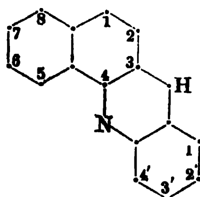
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 957. — [2]) l. c. 27, 988, vergl. 619, 691. — [3]) l. c. 27, 987. — [4]) l. c. 27, 2244.

wobei er die angeführte Bezeichnung der chemischen Orte vorschlägt.

Für die „Phenantroline“ schlägt W. Marckwald [1]) folgende Bezeichnungsweise vor:



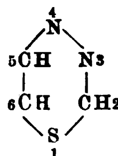
Einfacher ist jedenfalls die Bezifferung, wie sie z. B. von K. Lagodzinski und D. Hardine [2]) für das „Naphtacridin“ benutzt wird:



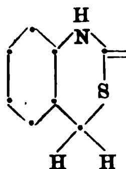
Bedenklich ist nur, dafs nicht alle Ringglieder Ziffern erhalten, weil sich dieses doch bei der Namenbildung der Reductionsproducte als nothwendig erweisen dürfte.

Von schwefelhaltigen Verbindungen seien erwähnt:

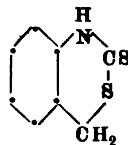
1.3.4. Diazthin [3])



Cumothiazonring [4])

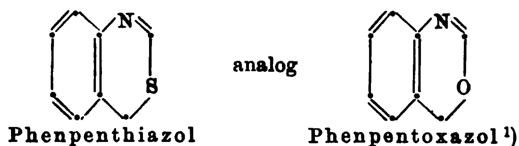


Thiocumothiazon

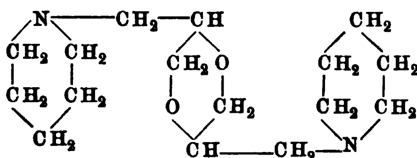


---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 279, 20. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3071. — [3]) M. Busch, l. c. 27, 2509. — [4]) C. Paal und O. Commerell, l. c. 27, 2429.



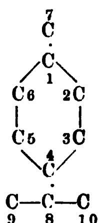
Dafs L. Niemilowicz[2]) unter dem einfachen Namen „Biolin“ ein recht complicirtes Gebilde bezeichnet, illustrirt die folgende Formel:



Solche Namen haben, wie E. Fischer[3]) dies in Bezug auf Wörter, wie „Idose“, „Gulose“, „Talose“, „Ribose“ mit Recht betont, nur eine ephemere Berechtigung.

Wir wollen dieses Capitel schliefsen mit der auszugsweisen Wiedergabe derjenigen Nomenclatur, welche A. v. Baeyer in consequenter Verfolgung der früher[4]) besprochenen Bezeichnungsweise der Hexahydrocymolderivate nunmehr weiter[5]) ausgebildet hat.

Das Hexahydrocymol wird „Terpan“ genannt und folgendermafsen beziffert:



Der Name „Terpentinöl“ soll zum Sammelnamen für alle Terpene nebst Pinen und Camphen erhoben werden. Das „Dihydrocamphen“ erhält den Namen „Camphan“. So kann man sagen: „Die Terpentinöle zerfallen in zwei Classen: in die Terpadiëne und die Camphene“.

Das Verhältnifs der neuen zur alten Nomenclatur ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

---

[1]) S. Gabriel und Th. Posner, l. c. 27, 3515. — [2]) Monatshefte f. Chem. 15, 125. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3222. — [4]) Dieses Jahrb. 1893, 3, S. 120. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 436.

Terpangruppe		Camphangruppe	
Neu	Alt	Neu	Alt
Terpan	Hexahydrocymol	Camphan	Dihydrocamphen
Terpen	Tetrahydrocymol	Camphen	Camphen (Pinen)
Terpadiën	Dihydrocymol	Camphanol	Borneol
Terpanol	Menthol	Camphanon	Campher
Terpenol	Terpineol	Camphadion	Campherchinon
Terpadiol	Terpin		
Terpanon	Menthon		
Terpadiënon	Carvol		

Die Doppelbindungen im Ring werden, wie seither, durch Δ^1 etc. bezeichnet. Dies bedeutet bekanntlich Doppelbindung zwischen C_1 und C_2. Geht die Doppelbindung vom Ring —C zum C der Seitenkette, so wird des letzteren Index in Klammern beigefügt: z. B. $\Delta^{1(7)}$.

Nunmehr kann man u. a. folgende Substanzen, deren Constitution A. v. Baeyer als festgestellt annimmt, einfach bezeichnen:

Tertiäres Carvomenthol . . .	= Terpan(1)ol
Secundäres „ . . .	= Terpan(2)ol
Menthol	= Terpan(3)ol
Tertiäres Menthol	= Terpan(4)ol
Terpin	= Terpan(1.4)diol
Tetrahydrocarvol	= Terpan(2)on
Menthon	= Terpan(3)on
Terpineol (fest)	= Δ^1-Terpen(4)ol
„ (Fliedergeruch) . .	= Δ^8-Terpen(1)ol
Carvomenthen	= Δ^1-Terpen
Menthen	= Δ^8-Terpen.

Eine besondere Charakterisirung verlangen noch die doppelten Bindungen, für welche folgende Bezeichnungsweisen vorgeschlagen werden:

Terpene.

Anzahl 6 ohne Berücksichtigung der cis-trans-Isomerie und des Enantiomorphismus.

Bindungsverhältnisse der doppelten Bindungen.

Zahl:	Bindungsweise:
1	secundär-secundär
2	primär-tertiär
2	secundär-tertiär
1	tertiär-tertiär.

Der Ausdruck „secundär-secundär“ bedeutet, daſs die beiden an der Doppelbindung betheiligten Kohlenstoffatome im Terpan secundär mit Kohlenstoff verbunden sind u. s. w.

Lage der doppelten Bindungen.

Zahl:	Lage:	Bezeichnung:
3	ganz im Ring	cyklisch
2	halb im Ring	hemicyklisch
1	ganz in der Seitenkette	acyklisch.

Terpadiene.

Anzahl 14 (Einschränkung wie oben bei Terpenen).

Zahl:	Lage der Doppelbindungen:
5	cyklisch-cyklisch
4	cyklisch-semicyklisch
1	semicyklisch-semicyklisch
3	cyklisch-acyklisch
1	semicyklisch-acyklisch.

Diese Nomenclatur hat sich, wie wir sogleich bei der Besprechung der Constitutionsverhältnisse sehen werden, als sehr praktisch erwiesen.

Isomerie.

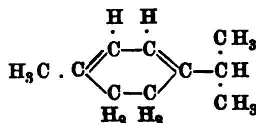
Im Vordergrunde des Interesses stehen, seitdem A. v. Baeyer sich intensiv mit dem schwierigen Problem der „Ortsbestimmung in der Terpenreihe“ zu beschäftigen begonnen[1]) hat, die Derivate dieser Classe. Neue Arbeiten des genannten Autors[2]) sowie von O. Wallach[3]) liegen vor. Ehe wir denselben die gebührende Aufmerksamkeit zu Theil werden lassen wollen, müssen wir noch erwähnen, dafs sich inzwischen O. Aschan und Edv. Hjelt[4]) mit der Erforschung des finnländischen Terpentinöls beschäftigt haben, in welchem sie Pinen, Silvestren und Dipenten fanden, sowie dafs R. Zaloziecki[5]) bei einer Untersuchung von Ligroïnabfalllauge das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n-4} constatirte, die möglicherweise mit Terpenen identisch sind. Dadurch würde eine Ergänzung der Terpenreihe und zugleich das Rohmaterial zur Untersuchung dieser Körper in den bis jetzt nicht verwertheten Abfalllaugen der Petroleumfabriken gewonnen sein.

Aus dem Studium der Bromderivate, sowie aus dem Verlauf der Wasserabspaltung aus den Hydroxylproducten schliefst A. von

---

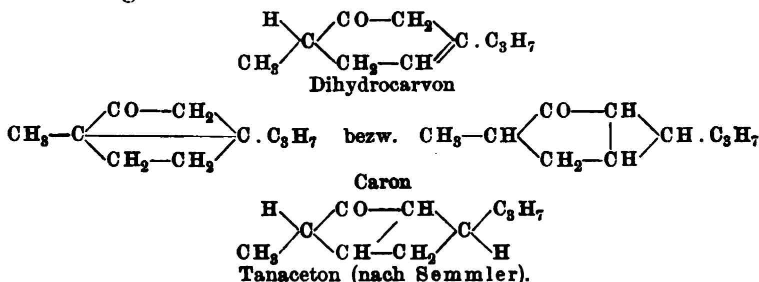
1) Vergl. dieses Jahrb. 1892, 2, S. 209 u. Ber. d. d. chem. Ges. 26, 820, 2267, 2558, 2861. — 2) l. c. 27, 436, 810, 1915, 3485. — 3) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 302; 279, 366; 281, 127. — 4) Chem.-Zeitung 18, 1566. — 5) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2081.

Baeyer, dafs der Stammsubstanz Dipenten die Constitution eines $\Delta^{1,8}$-Terpadiëns zukomme:



Danach enthält die Formel des Dipentens keinen „asymmetrischen Kohlenstoff". Da das Dipenten aber als die racemische Verbindung zweier enantiomorphen, optisch activen Substanzen aufzufassen ist, so würde hier eine Erweiterung der Lehre von Le Bel und van't Hoff vorzunehmen sein. Es bleibt abzuwarten, ob sich diese Nothwendigkeit auch aus anderen Thatsachen ergeben wird (s. w. u. S. 154).

Die Studien A. v. Baeyer's erstreckten sich auch auf die Carvongruppe und haben vorläufig zur Aufklärung folgender Constitutionen geführt:



Dihydrocarvon

Caron

Tanaceton (nach Semmler).

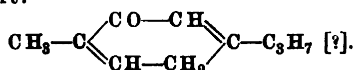
O. Wallach studirte das Verhalten der Oxime cyklischer Ketone (z. B. Menthone), fand einen Uebergang der Terpenderivate in aliphatische Verbindungen (vergl. unten das Capitel: „Ringschlüsse und Sprengungen") und beobachtete u. A., „dafs das Carvon bei der Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen nicht zu einem Alkohol, sondern zu einem Keton reducirt wird"[1]). Dasselbe ist als Dihydrocarvon zu bezeichnen. Die oben gegebene Formel (nach A. von Baeyer) steht noch nicht vollständig fest.

Ferner hat sich Wallach mit den Bromderivaten, speciell des Limonens, weiter beschäftigt und kommt, auf anderem Wege als A. von Baeyer, auch zu einer anderen Auffassung der Constitutionsverhältnisse. Interessant ist hierbei ein neuer Uebergang vom Limonen (einem der activen Bestandtheile des racemischen Dipentens [s. o.]) zum Carvon:

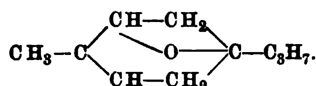
---

[1]) Liebig's Ann. d. Chemie 279, 378.

Limonentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, verliert unter dem Einflufs des alkoholischen Kalis drei Bromatome. Bei der Einwirkung von Natriummethylat entsteht $C_{10}H_{14}Br.OCH_3$. Die letztere Verbindung geht durch Natrium (in Alkohol) in $C_{10}H_{15}.OCH_3$ (Carveolmethyläther) über und letzterer Körper wird durch Chromsäure zu Carvon oxydirt:

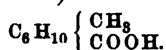


Endlich beschäftigte sich Wallach mit dem Pinol[1]) und seinen Derivaten und kommt für das Pinol zu der folgenden Constitution:

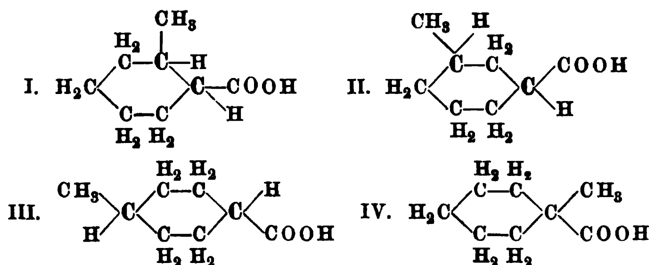


Bei den geschilderten Körpern wird die Erforschung der Isomerieverhältnisse bedeutend erschwert dadurch, dafs neben der Aufklärung des Structurortes gleichzeitig die Lage der Doppelbindungen und in vielen Fällen weiterhin der räumliche Ort aufgeklärt werden mufs. Naturgemäfs sind zur Lösung all dieser Probleme viel mehr Studien erforderlich als dort, wo es sich nur um die Aufklärung eines dieser Factoren handelt.

In Bezug auf die **Ortsisomerie** liegen Untersuchungen von W. Markownikoff[2]) vor, welche die Octonaphtensäuren (Cyklohexanmethylcarbonsäuren) betreffen.



Vier Säuren sind genauer beschrieben, wobei sich insbesondere ergeben hat, dafs die sogenannte α-Octonaphtensäure (Naphtaproduct) weder mit einer der drei ortho(I)-, meta(II)-, para(III)-Säuren, noch mit der Säure IV identisch ist:



Es bleibt als wahrscheinlichste Annahme die, dafs die sogenannte α-Säure eine geometrisch-isomere Modification der Formel II ist.

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 281, 161. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 64.

Unter den Nitroverbindungen hat C. A. Lobry de Bruyn[1]) in Fortsetzung seiner Studien über die nitrirten aromatischen Verbindungen die drei isomeren Dinitrobenzole

$C_6H_4(NO_2)_2$: o- Schmp. 116,5°; m- Schmp. 89,72°; p- Schmp. 172,1°

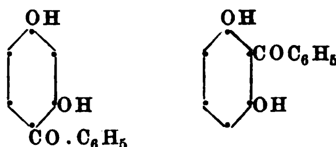
einem sehr genauen Studium unterworfen. Bemerkenswerth ist, dafs alkoholisches Ammoniak die o-Verbindung leicht und quantitativ in o-Nitroanilin, $C_6H_4(NO_2)NH_2$, verwandelt, die m-Verbindung nicht angreift, während bei der p-Verbindung die Reaction zwar eintritt, aber schwerer als bei der o-Verbindung.

In der Gruppe der Phenole haben A. Béhal und E. Choay[2]) die Aethylphenole:

$C_2H_5 . C_6H_4 . OH$: o- Sdp. 202—203°; m- Sdp. 214°; p- Sdp. 215—216°, Schmp. 45°

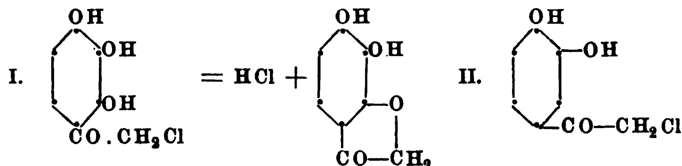
genauer charakterisirt.

A. Komarowsky und St. von Kostanecki[3]) haben nachgewiesen, dafs dem aus Resorcin und Benzoësäure (bezw. Benzotrichlorid) entstehenden Benzoresorcin von den beiden Formeln:



die erstere zukommt.

Ebenso wie hier tritt auch der Rest der Chloressigsäure beim Pyrogallol in die Parastellung zu der einen Hydroxylgruppe, wie M. Nencki[4]) für das Chlorgallacetophenon (I) nachgewiesen hat:



Die in der Gleichung angedeutete Zersetzung zeigt das Chloracetopyrokatechon (II) nicht.

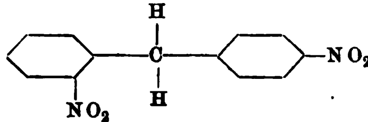
Wie weit W. Städel[5]) die Isomerieverhältnisse bei den Biderivaten des Diphenylmethans und Benzophenons aufgeklärt hat, zeigt folgende Tabelle der Schmelzpunkte.

---

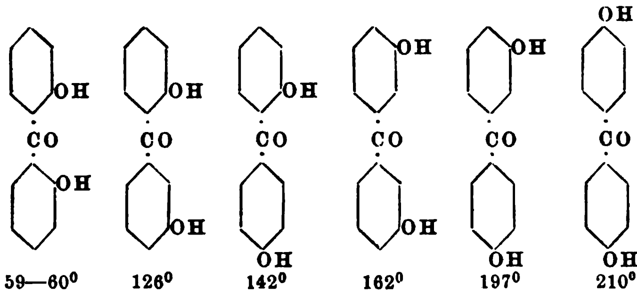
[1]) Rec. trav. chim. 13, 101. — [2]) Compt. rend. 118, 422. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1992. — [4]) l. c. S. 273 — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 283, 149.

	p—p	m—m	o—o	o—p	o—m	m—p
$CH_2[C_6H_4NO_2]_2$ . . .	183	172	—	118	—	101—102
$CH_2[C_6H_4NH_2]_2$ . . .	85	47—48	—	88	—	89—90
$CH_2[C_6H_4NHCOCH_3]_2$.	228	—	—	218—219	—	—
$CH_2[C_6H_4OH]_2$	158	—	—	—	—	—
$CO[C_6H_4NO_2]_2$	189	148—149	188	196—197	126	172
$CO[C_6H_4NH_2]_2$	239	171	134—135	128—129	80	126
$CO[C_6H_4NHCOCH_3]_2$.	235	227	168	128—129	167	—
$CO[C_6H_4OH]_2$	210	162—163	59—60	142	121—122	198

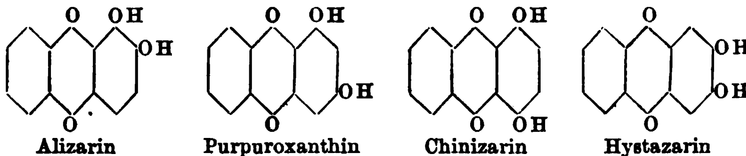
Diejenigen Substitutionsproducte, welche zwei Substituenten auf die beiden Benzolkerne vertheilt enthalten, werden durch s- bezeichnet; so bedeutet z. B. s-o-p-Dinitrodiphenylmethan:



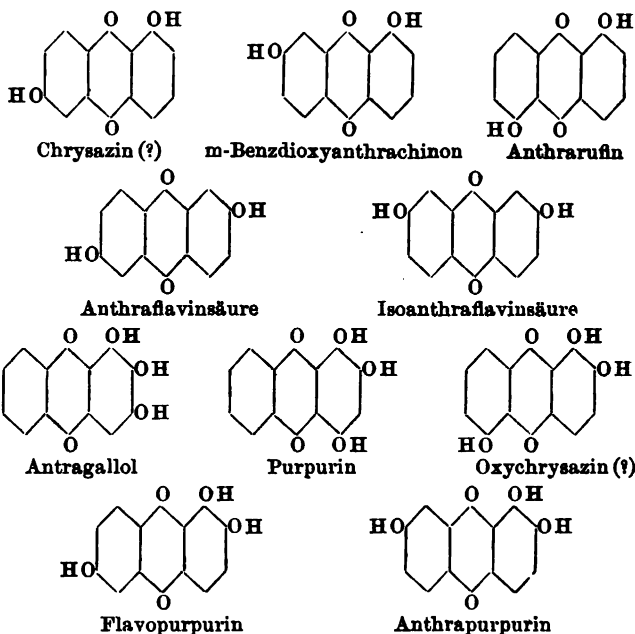
Interessant ist es zu sehen, wie bei den s-Dioxybenzophenonen der Schmelzpunkt steigt mit der Entfernung der Hydroxyle von einander und vom CO:



Die Isomerieverhältnisse der Di- und Trioxyanthrachinone sind nach H. Offermann[1]) folgender Art:

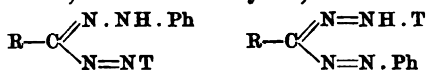


[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 280, 1, woselbst die Hinweise und die Quellen.



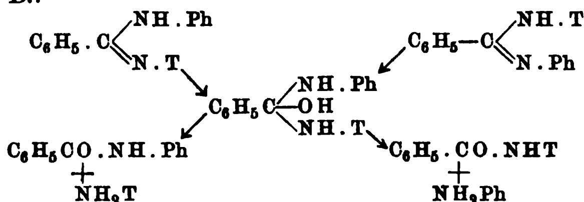
Unter den basischen Körpern verdienen in Bezug auf die Isomerieverhältnisse folgende acyklischen Verbindungen Interesse:

Die Amidine[1]) und Formazyle[2]):



[Ph = Phenyl; T = Tolyl]

Diese Körper zeigen sowohl in den physikalischen Eigenschaften, wie Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt, als auch in den Spaltungsproducten eine sehr auffallende Aehnlichkeit. Das gleiche Verhalten bei der Spaltung wird folgendermaſsen erklärt, z. B.:

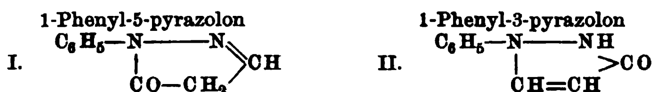


[1]) H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1699. — [2]) Ueber die Benennung s. o. S. 140.

Aus beiden Isomeren entstehen nämlich Gemenge von Anilin, Toluidin, Anilid und Toluid. —

Die merkwürdigen Isomerieverhältnisse der Diazoverbindungen sollen, da die Frage, welcher Art die von E. Bamberger entdeckte Isomerie ist, noch als eine offene bezeichnet werden mufs, unten in dem der Revue über die einzelnen Körperclassen gewidmeten Capitel besprochen werden.

Die Isomerieverhältnisse von cyklischen N-Verbindungen ist neuerdings an den Pyrazolonen ausführlicher studirt worden. Hier spielt die Tautomerie mit herein, worauf im folgenden Capitel noch näher eingegangen werden soll. Speciell über die beiden n-Phenylpyrazolone (I, Schmelpunkt 118° und II, Schmelzpunkt 153°) haben Discussionen stattgefunden zwischen F. Stolz[1]):



und R. v. Rothenburg[2]), welcher dem Product vom Schmelzpunkt 153° die Formel I, dem vom Schmelzpunkt 118° die Formel II zuerkennt.

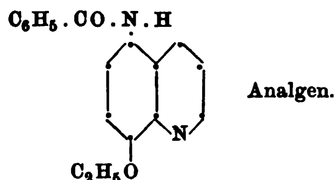


S. Ruhemann und R. S. Morell[3]) aber geben dem Phenylpyrazolon vom Schmelzpunkt 118° eine der obigen Formeln III und IV, wozu R. v. Rothenburg mit Recht bemerkt, dafs die Formeln IV und II identisch sind.

Endlich sind die Isomerieverhältnisse der substituirten Chinoline weiter verfolgt worden:

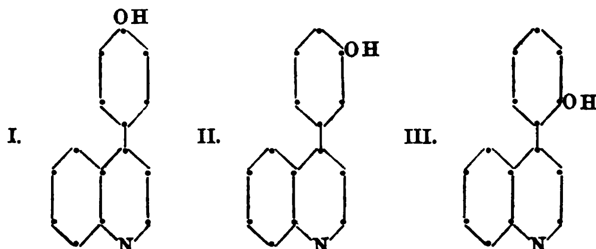
Oxychinoline von A. Claus und N. Howitz[4]),
Meth(Aeth)oxymonacylamidochinoline von G. N. Vis[5]),

die als Derivate, bezw. Verwandte des „Analgens" ein Interesse erwecken:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 407. — [2]) l. c. 27. 946, 1099. — [3]) l. c. 27, 1091. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 726. — [5]) l. c. 48, 24.

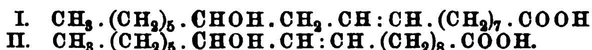
Chlorchinoline von A. Claus, K. Junghanns[1]), Kayser[2]), Schedler[3]), Bromchinoline von A. Claus, K. Reinhard[4]), Ammelburg[5]), Howitz[6]), sowie die drei γ-Phenolchinoline:



welche E. Besthorn und G. Jaegle[7]) synthetisch gewonnen und mit dem von W. Koenigs[8]) durch Abbau des Apocinchens erhaltenen γ-Phenolchinolin verglichen haben. Letzteres ist wahrscheinlich identisch mit dem der Formel III entsprechenden Isomeren.

Studien, welche die Aufklärung der **Bindungsisomerie**verhältnisse bezwecken, sind nur in geringerem Maſse weiter betrieben worden.

Es sei an dieser Stelle auf den Vortrag R. Fittig's[9]) hingewiesen, welcher insbesondere über die Lage der Doppelbindung bei den ungesättigten Säuren Licht verbreitet, ferner auf die Constitutionsfrage der Ricinölsäure, bei welcher Substanz A. G. Goldsobel[10]) (I) die Stelle der Doppelbindung gegenüber der Auffassung Kraft's[11]) (II) abgeändert wissen will:


I. $CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH_2.CH:CH.(CH_2)_7.COOH$
II. $CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH:CH.(CH_2)_8.COOH$.

P. Walden[12]), der die optische Activität der Ricinölsäure constatirt hat, legt seinen Deutungen der neu beobachteten Stereoisomeren die Formel I zu Grunde, worauf wir in dem Abschnitt über die geometrische Isomerie noch näher eingehen werden.

Gleichzeitig Orts- und Bindungsisomerie tritt in den Schematen:



1) Journ. f. prakt. Chem. 48, 253. — 2) l. c. 48, 271. — 3) l. c. 49, 355. — 4) l. c. 49, 525. — 5) l. c. 50, 29. — 6) l. c. 50, 232, 480. — 7) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 907. — 8) l. c. 26, 713. — 9) l. c. 27, 2658. — 10) l. c. 27, 3121. — 11) l. c. 21, 2739; vergl. hierzu C. Mangold, Monatshefte f. Chem. 15, 307. — 12) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3476.

hervor. Neuerdings ist es S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [1]) gelungen, Isomere des zweiten Typus zu gewinnen, und zwar solche, die sich von der Phtalsäure ableiten und verschieden sind von den lange bekannten Imiden des ersten Typus.

Ehe wir zur Betrachtung der geometrisch-isomeren Verbindungen übergehen, wollen wir noch erwähnen, dafs Delannoy [2]) auf einem anderen Wege als Cayley [3]), welcher constructiv vorgegangen war, die Zahl der möglichen Isomeren in einer kohlenstoffhaltigen Molekel berechnet, indem er eine allgemeine Formel für diese Aufgabe angiebt, deren Ableitung sich im Auszuge nicht wiedergeben läfst.

Alle derartigen Ueberlegungen sind natürlich auf die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs basirt. Die Annahme, dafs es aufser dem Kohlenoxyd, der Blausäure auch Kohlenstoffverbindungen complicirter Natur gebe, in welchen der Kohlenstoff zweiwerthig gebunden sei, verficht bekanntlich J. U. Nef [4]). Dieser Autor führt neuerdings [5]) seine Hypothese in consequenter Weise bei den Isocyaniden durch und erklärt u. A. die Knallsäure als identisch mit dem Carbyloxim



C=N—O—H.

Das Verhältnifs der Structurisomerie und der Stereoisomerie hat A. Claus [6]) einer Betrachtung unterzogen, indem er mit Recht bemerkt, dafs dasselbe einer Klärung bedürfe. Diese wird nun aber durch eine einseitige Kritik leider nicht erbracht werden können und es mufs dem weiteren experimentellen Studium überlassen bleiben, Anhaltspunkte zu schaffen, um die Grenzlinie schärfer präcisiren zu können, die möglicherweise zwischen den Gebieten der Structur- und Stereo-Isomerie zu fixiren wäre. Ich sage absichtlich möglicherweise, denn es ist von vornherein nicht wahrscheinlich, dafs die Natur oder das Experiment uns nur solche Körper liefern, die in unsere Schemata hineinpassen. Dafs aufser den beiden Hauptisomeriegruppen noch andere existiren, scheint mir mehr und mehr wahrscheinlich, wobei ich vielleicht darauf hindeuten darf, dafs der Begriff der dynamischen [7]) Isomerie allmählich deutlichere Gestaltung annimmt.

---

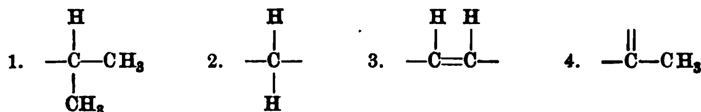
1) Rec. trav. chim. 13, 93; vergl. dieses Jahrbuch 1892, 2, 131. — 2) Bull soc. chim. [3] 11, 239. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1056. — 4) Vergl. dieses Jahrb. 1892, 2, 109. — 5) Liebig's Ann. d. Chem. 280, 291 u. Proc. of the Amer. Acad. 1894, 124. — 6) Journ. f. prakt. Chem. 49, 445. — 7) Vergl. Berthelot, Compt. rend. 118, 1123. C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 43, 111, 115, 140, 432, 440, 449, 454, 460, 461, 493, 501, 506, 508, 510, 519, 974.

Im Anschlusse an die im Vorjahre eingehaltene Gruppirung beginnen wir die Besprechung der **geometrisch-isomeren** Verbindungen mit dem

I. Typus der asymmetrischen Kohlenstoffatome.

a) Optisch active Körper.

Von allgemeinem Interesse sind die Studien, welche den Zusammenhang der optischen Activität mit der Constitution der Verbindungen aufklären wollen. Ob der Satz, dafs alle activen Körper mindestens ein „asymmetrisches Kohlenstoffatom" im Sinne Le Bel's und van 't Hoff's enthalten müssen, ohne Ausnahme gilt, oder ob die optische Activität noch in anderer Weise durch eine gewisse Asymmetrie der Molekel verursacht werden kann, darüber scheinen die Ansichten[1]) noch auseinander zu gehen. Wie oben erwähnt, enthält die Formel des Limonens (bezw. Dipentens), die A. v. Baeyer begründet hat, kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die optische Activität des Limonens würde daher eine Ausnahme vom Le Bel-van 't Hoff'schen Gesetz darstellen. W. Vaubel[2]) weist indefs nach, dafs, wenn man die Kekulé'sche Benzolformel durch die von ihm vertheidigte ersetzt, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auftritt, welches mit folgenden vier verschiedenen Gruppen verbunden ist:



O. Wallach[3]) ist der Meinung, dafs für cyklische Systeme (auch ohne dafs ein einzelnes Kohlenstoffatom asymmetrisch zu sein braucht) in Folge asymmetrischer Lage der um den Kohlenstoffring gelagerten Bestandtheile zum geschlossenen Kohlenstoffcomplex[4]) die Möglichkeit optischer Activität gegeben sein kann.

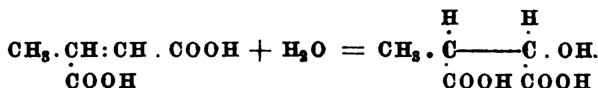
A. Le Bel's[5]) Versuche, Körper wie Allylalkohol (I), α-crotonsaures Ammonium (II),



---

[1]) Vergl. u. a. A. v. Baeyer, l. c. 27, 3495. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 60. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 281, 139. — [4]) Vergl. hierzu L. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 11, 144. — [5]) l. c. 11, 292.

durch Schimmelpilze zu spalten, waren erfolglos. Ob bei der gleichen Behandlung von Maleïnsäure und Fumarsäure eine linksdrehende Substanz auftritt, ist zweifelhaft. Mesaconsäure lieferte eine rechts-, Citraconsäure eine linksdrehende Lösung: in letzterer war aber in Folge von Hydratation Methyläpfelsäure (III) vorhanden, so dafs optische Activität bei Körpern des Aethylentypus nach wie vor fehlt:

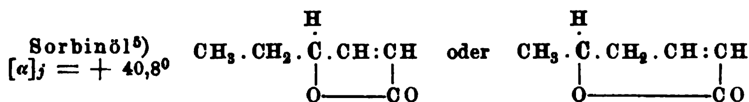


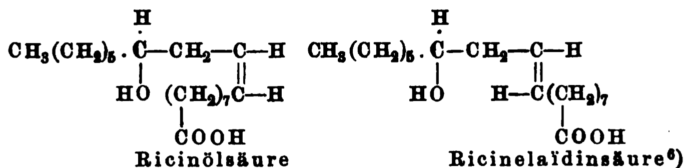
In welcher Weise die Gröfse der optischen Activität durch die Molekularbestandtheile beeinflufst wird, ist auch noch nicht genügend aufgeklärt. Gegen das Gesetz von Guye[1]) sind bedeutende Einwände erhoben worden, aus denen hervorgeht, dafs die Verhältnisse in der That complicirter gelagert sind und nicht allein die „Massen" der Molekularbestandtheile von Bedeutung für die Gröfse der Rotation sind[2]).

Den Einflufs der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen haben Goldschmidt und St. Freund[3]) in Bezug auf Derivate des activen Amylalkohols, des Menthols und des d-Carvoxims untersucht. Die drei Tolylcarbaminsäureester zeigen folgendes Verhältnifs: Die Orthoverbindungen haben stets das geringste, die Paraverbindungen das stärkste Drehungsvermögen. Auch andere Beziehungen wurden beobachtet in Bezug auf Substitutionsproducte, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Unter den im letzten Jahre näher studirten optisch activen Körpern erscheinen aufser den 26 neuen Amylderivaten, die P. Walden[4]) gewonnen hat, noch folgende bemerkenswerthe:

I. Ein as-C-Atom enthaltend:

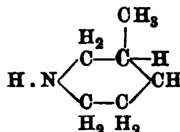




[1]) Dieses Jahrb. 1891, 1, 129. — [2]) Vergl. u. a. P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 640, woselbst auch Literatur. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 394. — [4]) Ibid. 15, 653. — [5]) O. Döbner, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 344. — [6]) P. Walden, l. c. 27, 3472.

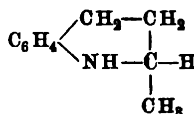
Acetonlösung $c = 4{,}8$ bis 21: $[\alpha]_D = +6{,}25^0$ bis $7{,}5^0$ — $c = 5$ bis 15: $[\alpha]_D = +4{,}8^0$ bis $5{,}4^0$

β-Pipecolin[1])
$[\alpha]_D$ bei $25^0 = -3{,}98^0$



von A. Ladenburg durch Krystallisation der Bitartrate des inactiven synthetischen Productes erhalten.

Tetrahydrochinaldin[2])
$[\alpha]_D$ bei $16^0 = +55{,}99^0$

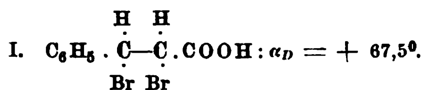


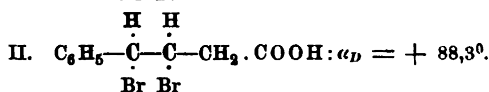
in analoger Weise wie das Vorige erhalten.

II. Zwei as-C-Atome enthaltend:

Es mehren sich die Fälle, in welchen die am asymmetrischen Kohlenstoff angelagerten Halogene die optische Activität zulassen[3]):

Zu dem activen Zimmtsäuredibromid (I) (bezw. -dichlorid), über welches weiter[4]) berichtet wurde, ist jetzt die Phenyldibrombuttersäure (II) getreten, welche L. Meyer jun. und O. Stein[5]) mittelst des Brucinsalzes in eine rechts- und eine linksdrehende Modification zerlegt haben:





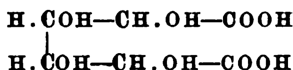
III. Drei as-C-atome enthaltend:

Die Spaltung der Phenyltrioxybuttersäure:



mittelst des Strychninsalzes ist F. Kopisch[6]) nicht gelungen.

IV. Vier as-C-atome enthaltend:

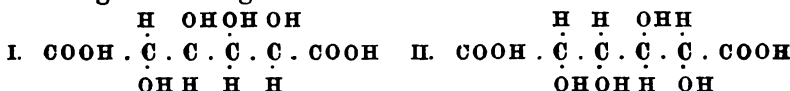


---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 75. — [2]) l. c. S. 78. — [3]) Vergl. Jahrb. 1893, 2, 129. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 457, 883, 889, 2037, 2041. — [5]) l. c. 27, 890. — [6]) l. c. 27, 3109.

Bemerkenswerth erscheint, dafs die Isozuckersäure nach Versuchen von F. Tiemann[1]) zu den birotirenden Verbindungen gezählt werden mufs. Derselbe Autor hat auch weitere Beiträge zur Kenntnifs der Iso- und Norisozuckersäure geliefert.

Die Oxydation der Schleimsäure (I) und der Zuckersäure (II) haben E. Fischer und A. W. Crossley[2]) mittelst Permanganat durchgeführt und dabei aus ersterer

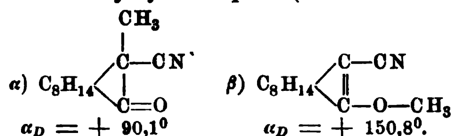


Traubensäure, aus der Zuckersäure (II) Rechtsweinsäure erhalten.

Dieser Befund steht im Einklange mit der für die Schleimsäure aus den Beziehungen zur Rhamnose[3]) abgeleiteten Configuration (I).

V. Optisch active Körper von unsicherer Constitution bezw. Configuration sind folgende bemerkenswerth:

Zwei isomere Methylcyancampher (A. Haller und Minguin[4]):

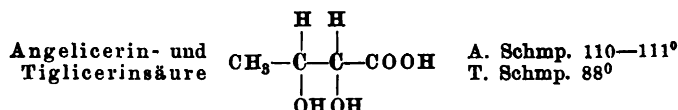


Die Anhydride der d- und l-Camphersäure stellen nach O. Aschan[5]) ein eigenartiges Beispiel optischer Activität dar, indem sie in Chloroformlösung bei circa 20° ganz inactiv sind, in Benzollösung bei derselben Temperatur eine deutliche Drehung aufweisen.

Endlich sei noch angeführt, dafs E. Jungfleisch und E. Léger[6]) ein neues Isomeres des Cinchonins (δ-Modification) dargestellt haben, indem sie auf Hydrobromcinchonindibromhydrat (d. h. dem Additionsproducte von Bromwasserstoff an Cinchonin) alkoholisches Kali wirken liefsen. Dabei entstand neben Cinchonilin Cinchonifin, Apocinchonin der neue Körper, welcher bei 150° schmilzt und in alkoholischer Lösung $\alpha_D = + 125{,}2^0$ besitzt.

b) Optisch inactive Körper.

I. Die as-C-atome in offenen Ketten enthaltend:

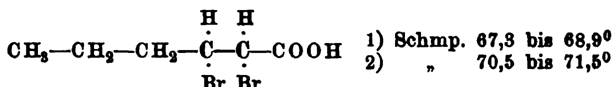


---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 137. — [2]) l. c. **27**, 394. — [3]) E. Fischer und R. S. Morell, l. c. **27**, 382. — [4]) Compt. rend. **118**, 690. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2011. — [6]) Compt. rend. **118**, 29.

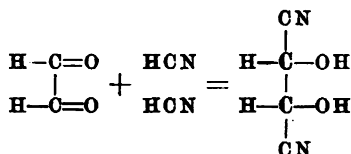
nennen R. Fittig und M. Penschuck[1]) die Oxydationsproducte der Angelica- und Tiglinsäure.

α-β-Dibromcapronsäuren:

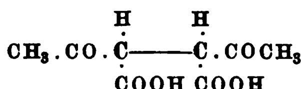


sind zwei, die eine aus Sorbinsäure, die andere aus α-β-Hexensäure von R. Fittig und C. F. Baker[2]), erhalten worden.

Die Mesowein- und Traubensäure hat F. Pollak[3]) auf einem neuen Wege, ausgehend vom Glyoxal, dargestellt:

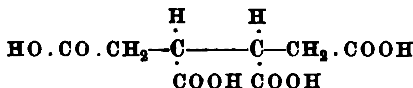


Die Diacetbernsteinsäure:



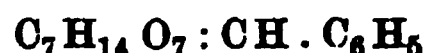
scheint nach L. Knorr und F. Hahn[4]) in zwei isomeren Formen aufzutreten, von denen die unbeständige nur in der Form der Salze und des Monolactons gefaſst werden konnte.

Die stereoisomeren Butantetracarbonsäuren, Schmp. 244° und 185°:



haben K. Auwers und A. Jacob[5]) nunmehr ausführlich studirt.

E. Fischer hat zwei neue Hexite[6]) beschrieben, deren Monobenzalverbindungen



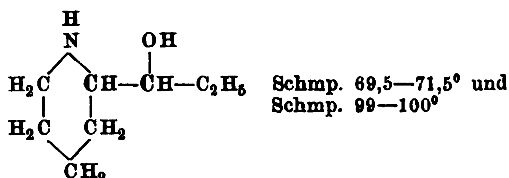
$$C_7H_{14}O_7 : CH . C_6H_5$$

sich durch die Schmp. 214° bezw. 155 bis 156° und andere Differenzen erkennen lieſsen.

Als Uebergang zu der folgenden Körperclasse II kämen die beiden Aethylpiperylalkine

---

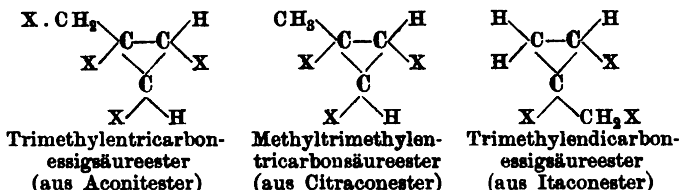
[1]) Liebig's Ann. d. Chemie 283, 109. — [2]) l. c. 283, 122. — [3]) Monatshefte f. Chemie 15, 470. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1160; vergl. dieses Jahrb. 1891, 1, 120. — [5]) Ber. d. d. chem Ges. 27, 1115. Vergl. C. A. Bischoff, l. c. 21, 3112. — [6]) l. c. 27, 1525.



in Betracht, welche C. Engler und F. W. Bauer[1]) beschreiben. Diese Körper enthalten das eine as-C-atom im Ring, das andere in der offenen Kette.

II. Die as-C-atome im Ring enthaltend („cis-trans"-Isomerie):

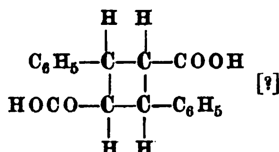
Von Derivaten der homocyklischen Systeme sei erwähnt, dafs E. Buchner und H. Witter[2]) isomere Trimethylenderivate der folgenden Typen dargestellt haben:



Trimethylentricarbonessigsäureester (aus Aconitester) — Methyltrimethylentricarbonsäureester (aus Citraconester) — Trimethylendicarbonessigsäureester (aus Itaconester)

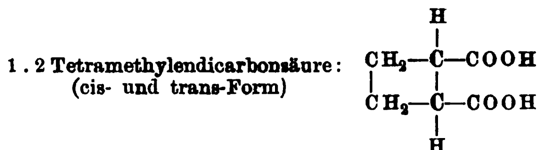
indem sie an die genannten ungesättigten Ester Diazoessigester addirten und die hierdurch gewonnenen Pyrazolinderivate bei höherer Temperatur spalteten.

Die Frage der Configuration der Truxillsäuren



ist trotz der weiteren Studien[3]) noch nicht beantwortet.

Andere stereoisomere Derivate des Cyklobutans hat W. H. Perkin[4]) beschrieben:



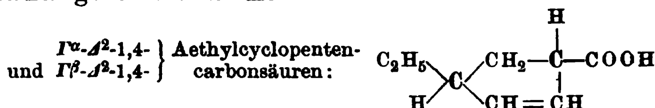
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1778. — [2]) l. c. 27, 868. — [3]) H. Lange, l. c. 27, 1411. — [4]) Journ. chem. soc. 1894, S. 572.

ferner die analogen Modificationen des Cyklopentans

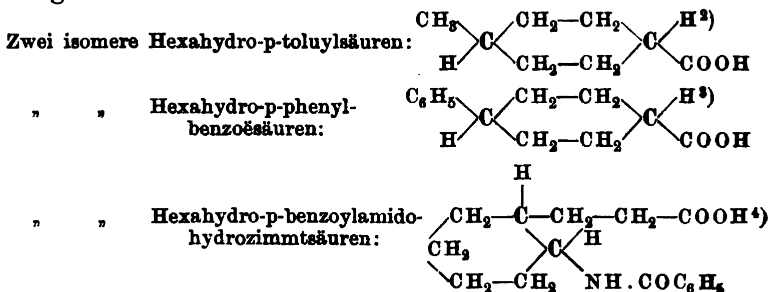


Hierher gehören auch die

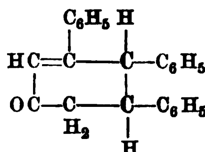


welche A. Einhorn und R. Willstätter[1]) darstellten.

Bei Cyklohexanderivaten ist die „cis-trans"-Isomerie bekanntlich schon mehrfach beobachtet worden. Neuerdings ist diese Gruppe von Verbindungen durch folgende Repräsentanten vervollständigt worden:



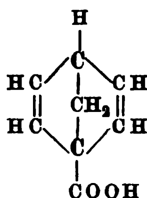
Vom Cyklohexen leiten sich ab die beiden 3, 4, 5-Triphenyl-Δ^2-keto-R-hexene[5]):



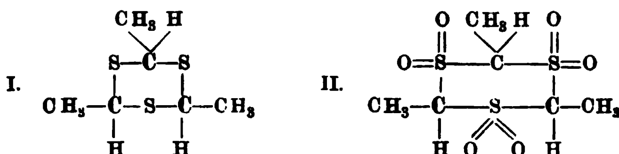
Von dicyklischen Combinationen erwähnen wir die Isomerie der $\Delta^{2,5}$-p-Methylendihydrobenzoësäuren[6]):

---

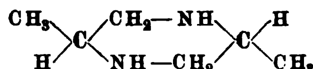
1) Liebig's Ann. d. Chemie 280, 129. — 2) l. c. S. 156. — 3) B. Rassow, l. c. 282, 140. — 4) E. Bamberger und S. Williamson, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1462. — 5) E. Knoevenagel, Liebig's Ann. d. Chemie 281, 68. — 6) A. Einhorn und R. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2823.



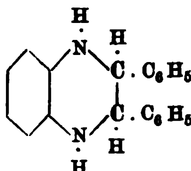
Unter den heterocyklischen Systemen erscheint bemerkenswerth, dafs die Isomerie der Trithioaldehyde (I) bei der Oxydation zu Sulfonen (II) verloren geht[1]):



ferner verdient Beachtung, dafs C. Stoehr[2]) die Dimethylpiperazine:



in geometrisch-isomeren Formen gewonnen hat und dafs auch bei bicyklischen Combinationen derartige Isomerieen auftreten, wie z. B. beim Tetrahydrodiphenylchinoxalin[3]):

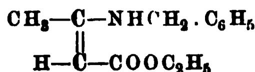


II. Typus der Aethylenbindung C=C.

Hier erscheinen folgende Repräsentanten beachtenswerth:

Furfuracrylsäuren[4]): $C_4H_3O.CH:CH.COOH$

Benzyl-β-amidocrotonsäureester[5]):



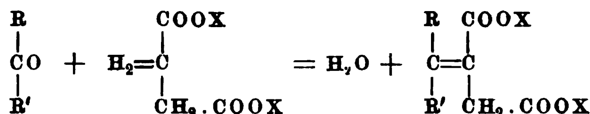
[1]) E. Lomnitz, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1669. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie 47, 517. — [3]) O. Hinsberg und F. König, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2181. — [4]) C. Liebermann, l. c. 27, 283. — [5]) R. Möhlau, l. c. 27, 3377.

Methylfumar(maleïn)aminsäure: $HO.CO.CH{=}CH.CO.NH.CH_3$[1])

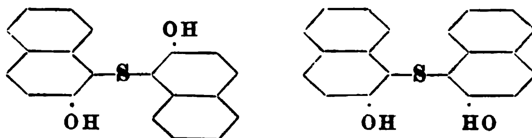
Disubstitute der Itaconsäuren:



welche R. Fittig[2]) entdeckt hat und die neuerdings ausführlicher von H. Stobbe[3]) beschrieben worden sind. Die Reaction, welche letzterer Autor zur Synthese der Säuren verwendet, besteht in der Condensation von Ketonen mit Bernsteinsäureestern:



Ehe wir zu den Stickstoffverbindungen übergehen, wollen wir noch darauf hinweisen, dafs die Frage, ob bei einfachen Schwefelverbindungen Stereoisomerie[4]) auftreten könnte, neuerdings von R. Henriques[5]) bei seinen Studien über die Thioderivate des β-Naphtols discutirt wurde, indem er für die Dioxydinaphtylsulfide die Stereoisomerie im Sinne der folgenden Configurationssymbole schildert:



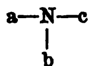
Es sei hier daran erinnert, dafs schon Ae. Wunderlich[6]) auf die Analogie zwischen



mit der Aethenbindung hingewiesen hat.

II. Derivate des asymmetrischen Stickstoffs.

A. Ladenburg's Versuche, eine Stereoisomerie bei Körpern des Typus



---

[1]) W. Körner, A. Menozzi, Atti d. R. Acc. dei Lincei, Rendic. 1894, 1, 158. E. Giustiniani, l. c. 1891, 2, 463. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2082. — [3]) Liebig's Ann. d. Chemie 282, 288. — [4]) Vergl. d. Jahrb. 1891, S. 170. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 299; vergl. hierzu M. Schiller-Wechsler, l. c., S. 3448. — [6]) Vergl. C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 57.

nachzuweisen, sind vorläufig wenigstens in Bezug auf das Methylanilin, Tetrahydropyridin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin gescheitert. Es wurde niemals[1]) eine active Base erhalten. Wenn aber der Ring aufser dem as-N-atom ein as-C-atom enthält, so treten die zuerst beim Coniin beobachteten Isomeriefälle auf. So wurde neuerdings ein Isopipecolin erhalten, und A. Ladenburg schliefst daraus, dafs alle α-substituirten Piperidinbasen bei der Destillation ihrer Chlorhydrate mit Zinkstaub in Isoverbindungen[2]) übergehen:



IV. Typus der Gruppe N=N.

A. Hantzsch[3]) fafst die von E. Bamberger neuerdings aufgefundenen Isodiazoverbindungen, als im Verhältnifs der Stereoisomerie mit den gewöhnlichen Diazoverbindungen stehend, auf im Sinne folgender Symbole[4]):

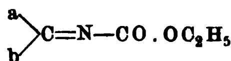


Auf den mit grofser Heftigkeit geführten Streit über die Berechtigung einer derartigen Deutung der Isomerie kann hier nicht eingegangen werden. Das namentlich von E. Bamberger erbrachte hochinteressante experimentelle Material werden wir unten in dem Capitel über stickstoffhaltige Verbindungen noch besprechen.

V. Typus der Gruppe C=N.

1. C=N—C.

Versuche, Stereoisomerie bei den Urethanen



nachzuweisen, waren bisher[5]) erfolglos.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 853. — [2]) Vgl. hierzu L. Simon, Bull. soc. chim. [3] 9, 949; ferner dieses Jahrb. 1892, 2, 119. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1702, 1726, 1857, 2099, 3527; vergl. E. Bamberger, l. c., S. 2582, 2596, 2930, 3412; s. auch den Abschnitt Theer- und Farbenchemie. — [4]) Vergl. hierzu A. Angeli, Atti dei Lincei 1894, 3, 75. — [5]) A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1248.

Dagegen nehmen W. v. Miller und J. Plöchl[1]) Stereoisomerie im Sinne der Formeln

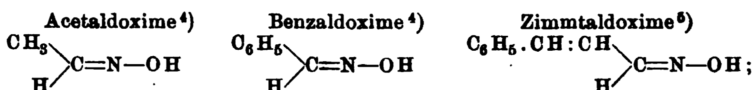


für die beiden isomeren Aethylidenaniline Schmp. 85,5° und 126° an und begründen diese Auffassung ausführlich.

2. C=N—O.

Hierher gehören die Derivate des Hydroxylamins. Eine grofse Untersuchungsserie von W. Lossen und seinen Schülern[2]) giebt eine reichhaltige Uebersicht über die früheren grundlegenden Beobachtungen und neueren Ergänzungen derselben. Aus den Resultaten sei hier hervorgehoben, dafs der genannte Autor nach eingehender Discussion aller Erklärungsversuche der bei den Hydroxamsäuren und ihren Derivaten auftretenden „Polymorphie" es doch nicht als ganz aussichtslos erklärt, die Verschiedenheit der Körper auf Structurverschiedenheit zurückzuführen[3]).

Von einzelnen Derivaten der Oxime sind die

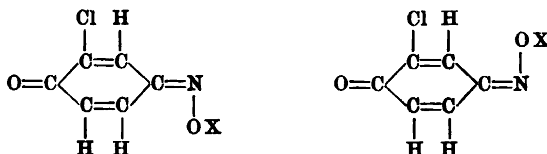


nun in je zwei krystallinischen Modificationen dargestellt worden.

Stereoisomere Oxime sind ferner aus dem Sulfäthylbenzophenon[6]) erhalten worden:



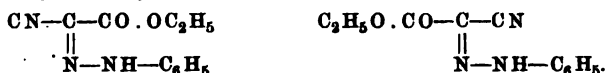
Raumisomere Aether und Ester des Monochlorchinonmetaoxims beschrieb F. Kehrmann[7]):



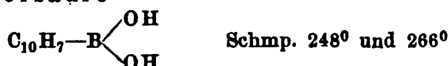
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1297. — [2]) Liebig's Ann. d. Chemie 281, 169. — [3]) Vergl. hierzu Jahrb. 1891, 1, 168. — [4]) W. R. Dunstan, T. S. Dymond, C. M. Luxmoore, Journ. Chem. Soc. 1894, 1, 191; Proc. Chem. Soc. 1893, p. 253. — [5]) E. Bamberger und C. Goldschmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3428. — [6]) K. Auwers und C. Beyer, l. c. 27, 1733. — [7]) Liebig's Ann. d. Chemie 279, 27.

3. C=N—NH.

Diesem Typus scheint sich die Isomerie der Benzolazocyanessigester[1]) unterzuordnen:



Ehe wir das der Isomerie gewidmete Capitel schliefsen, wollen wir noch anführen, dafs A. Michaelis[2]) zwei Modificationen der β-Naphtylborsäure



beschrieben hat.

Tautomerie.

Ausführliche Studien über diese besondere Art der Isomerie hat J. W. Brühl[3]) begonnen, indem er die spectrometrische Methode anwendete. Es hat sich dabei u. A. herausgestellt, dafs aufzufassen sind

als echte Carbonylverbindungen: CO—CH	als Enolverbindungen: COH=C
Monoketone der Fett- und aromatischen Reihe	1.3-Diketone
1.2- und 1.4-Diketone	Acetessigester, in welche die Gruppe CO.OR eingeführt ist
1.2- und 1.4-Ketosäuren	Oxalessigester
Acetessigsäuremethyl- und -äthylester	Acetmalonester
Methylacetessigsäuremethyl- und -äthylester	Diacetmalonester
Alle sonstigen in üblicher Weise alkylirten Acetessigester	Acetylaceton
Malonester	Acetonoxalester.
Acetondicarbonsäureester	

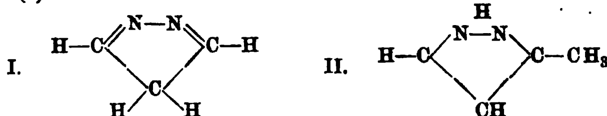
„Enolisirungen“ sind durch Temperatursteigerungen bisher nicht erzielt worden. Hiernach scheinen die Keto-(Carbonyl-)Formen bei hohen Wärmegraden beständiger zu sein als die Enolformen. Hierüber werden weitere Versuche in Aussicht gestellt.

Der Begriff der Tautomerie wird in neuerer Zeit mehr und mehr erweitert, indem man nicht nur die in der Nähe von CO-Gruppen schwingenden Wasserstoffatome, sondern auch die an

---

[1]) F. Krückeberg, Journ. f. prakt. Chemie 46, 519; 49, 327. Vergl. L. Claisen, Liebig's Ann. d. Chemie 277, 188. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 253. — [3]) Journ. f. prakt. Chemie 50, 119. Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2378. Vergl. dieses Jahrb. 1892, 2, 127.

Ringglieder gebundene für befähigt erachtet, die Erscheinung der Tautomerie zu veranlassen. In diesem Sinne verbreitet sich L. Knorr[1]) ausführlich über die Benzolformel und über die Constitution des Pyrazols. Diesem ertheilt er die symmetrische Formel (I):



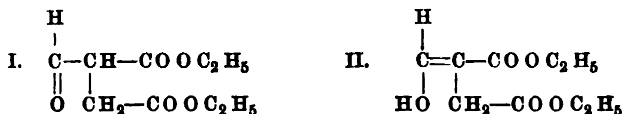
und stellt die Hypothese auf, dafs die Identität des 3- und 5-Methylpyrazols (II) durch die intramolekulare Atombewegung des Pyrazols bedingt sei. „Beide Formen stellen Phasen der Atombewegung dar, so dafs die Isomerie der Tautomerie Platz macht.“ Die primäre Ursache der Tautomerie erblickt Knorr in „fliessenden Doppelbindungen“, d. h. in der Lageänderung der Kohlenstoffatome gegen ihre Nachbaratome.

Ueber den Acetessigester speciell haben sich weiter ausgesprochen H. v. Pechmann[2]) und de Forcrand[3]), welch letzterer auf Grund thermochemischer Daten die „Enol“formel vorzieht. Auf kryoskopischem Wege Aufschlufs zu erhalten, ob Körper die Gruppen



enthalten, hat K. Auwers[4]) versucht. Dabei hat sich herausgestellt, dafs in diesen Gebilden kryoskopisch keine Unterschiede beobachtet werden konnten.

Dem Formylbernsteinsäureester ertheilt W. Wislicenus[5]) die zweite der folgenden Formeln:



Den freien Formoïnen soll nach W. Abenius[6]) die Formel I zukommen, die Dihydroxylformel (II) wird von dem Genannten als der Ausdruck einer tautomeren Form betrachtet:

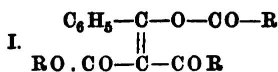


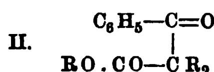
Von Tautomerieverhältnissen bei offenen Ketten mit aromatischen Substituenten sei erwähnt, dafs A. Bernhard[7]) den

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chemie 279, 188. Vergl. hierzu W. Vaubel, Journ. f. prakt. Chemie 50, 363. J. W. Brühl, l. c. 49, 201. Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1065. — [2]) Liebig's Ann. d. Chemie 278, 223. — [3]) Compt. rend. 118, 1104. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chemie 15, 33. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3186. — [6]) l. c. S. 706. — [7]) Liebig's Ann. d. Chemie 282, 154.

Benzoylessigester als in seinem Gesammtverhalten mit dem Acetessigester übereinstimmend befunden hat, dafs nach seiner Ansicht die diacylirten Derivate der Form I





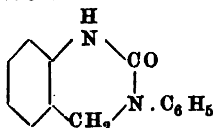
die dialkylirten dagegen der Form II entsprechen.

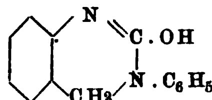
Bekanntlich tritt Tautomerie auch bei den Gruppen



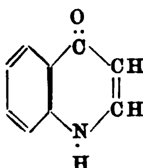


auf. Eine solche discutiren C. Paal und O. Weil[1]) für Chinazolinderivate:

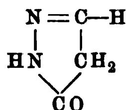


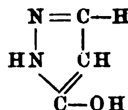


F. Wenzel[2]) für das Kynurin:



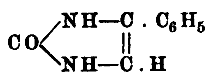
R. v. Rothenburg[3]) für Pyrazolon (I) und Isopyrazolon (II):

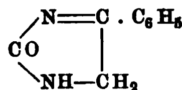




Hier seien endlich noch ein paar Fälle angeführt, in welchen die Tautomerie im Wandern eines Wasserstoffatoms besteht, ohne dafs eine Hydroxylgruppe in Betracht käme.

H. Rupe[4]) erörtert die Tautomerie der Gebilde:

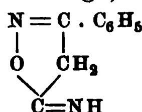


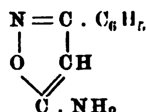


---

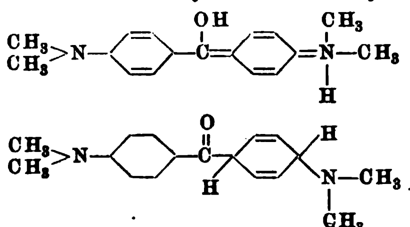
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 35. — [2]) Monatsh. f. Chemie 15, 468. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 787. Journ. f. prakt. Chemie 50, 217. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 583.

R. v. Rothenburg[1]) die der Oxazolderivate

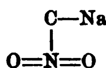


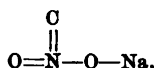


H. Weil[2]) jene des Tetramethyldiamidobenzhydrols:

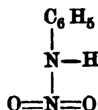


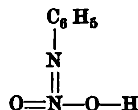
Dafs man unter den Begriff der Tautomerie auch die verschiedentlich discutirten Formen der Nitroparaffine[3]), über deren Explosivität N. Zelinsky[4]) Näheres mittheilt,





sowie die des Phenylnitramins[5]) bezw. der Phenylimidosalpetersäure





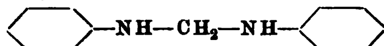
rechnen würde, wäre lediglich consequent, doch soll die Constitution des ersten Körpers (Diazobenzolsäure) im Zusammenhange mit den übrigen Arbeiten E. Bamberger's weiter unten besprochen werden.

Polymerie[6]).

G. Bouchardat und J. Lafont[7]) haben beobachtet, dafs das racemische Camphen durch Schwefelsäure zu einem Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{32}$ (Schmelzpunkt 90 bis 91°, Siedepunkt 322°) polymerisirt wird.

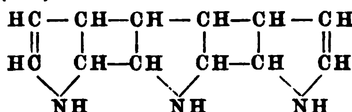
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1096. — [2]) l. c. 27, 1404. Vergl. auch Cap. Theer- und Farbenchemie. — [3]) Vergl. J. U. Nef, Liebig's Ann. d. Chemie 280, 265; ferner Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3156. — [4]) l. c. 27, 3406. — [5]) Vergl. E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 359, 518, 584. — [6]) Ueber die Auffassung der Polymerisationen vom Standpunkte des Stereochemikers vergl. C. A. Bischoff, Handbuch, S. 778. — [7]) Compt. rend. 119, 85.

E. Eberhardt und A. Welter[1]) vermuthen in dem beim Destilliren des Methylendiphenyldiimids (Schmelzpunkt 64 bis 65°)



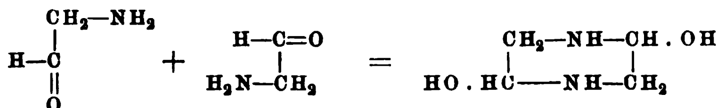
auftretenden Rückstande (Schmelzpunkt 192°) ein Polymeres.

Die Polymerisation des Pyrrols bleibt nach Versuchen von M. Dennstedt und F. Voigtländer[2]) nicht bei der Bildung des Triproductes (Oel):



stehen, sondern geht leicht weiter, wobei eine bei 121° schmelzende Modification entsteht.

Die Polymerisirung des Amidoacetaldehydes scheint nach E. Fischer[3]) nach der Gleichung:



vorzugehen. Die neue Base ist sehr hygroskopisch und geruchlos. Vom Piperazin unterscheidet sich dieselbe durch den Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen. Mit dem Piperazin theilt sie die Eigenschaft, nicht giftig zu sein und Harnsäure zu lösen.

Umlagerungen.

A. Aenderung des Structurortes.

Die Verwandlung des α-Bromacetessigesters in die γ-Verbindung:



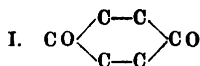
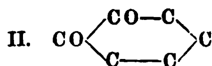
$$CH_3 . CO . CHBr . COOR \longrightarrow CH_2Br . CO . CH_2 . COOR$$

wird nach A. Hantzsch[4]) durch geringe Mengen von Bromwasserstoff eingeleitet und veranlafst.

Die Umwandlung von *ortho-* in *para-* und von *para-* in *ortho-*Chinonderivate haben S. Hooker und W. Carnell[5]) studirt. Es konnte nachgewiesen werden, dafs p-Chinone (I) unter der Einwirkung von Säuren in Derivate von o-Chinon (II) übergehen:

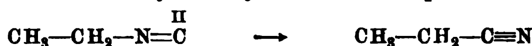
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1807; vergl. Theer- und Farbenchemie. — [2]) l. c., S. 476. — [3]) l. c. 27, 169. — [4]) l. c., 27, 356, 3168. — [5]) Journ. chem. soc. 1894, 1, 76, 321, 717.

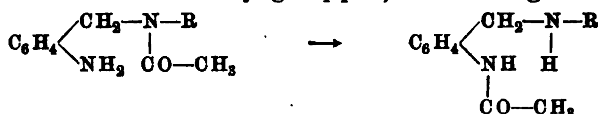



während die o-Chinone durch Alkalien wieder in Derivate von p-Chinon zurückverwandelt werden. Die Versuche erstreckten sich auch auf die α- und β-Naphtochinone, sowie auf die Lapacholgruppe.

Besonders labil sind bekanntlich gewisse Stickstoffverbindungen, was offenbar mit der Werthigkeit dieses Elementes zusammenhängt. Neuerdings sind beschrieben worden die Verwandlungen von Aethylisocyanid in Propionitril[1])



das Wandern einer Acetylgruppe[2]) in dem folgenden Gebilde:



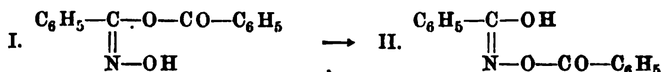
Nach O. Widman's Auffassung ist die Ursache dieser Umlagerung möglicherweise in den „Raumverhältnissen innerhalb der Molekeln" zu suchen.

Ueber die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung[3]) der Oxime in Säureamide



sind von E. Beckmann[4]) ausführliche Betrachtungen angestellt worden, die allgemeiner Natur sind und den Begriff der „katalytischen" Wirkung des umlagernden Agenses erörtern; dieselben lassen sich leider im Auszug nicht wiedergeben.

Von speciellen Fällen seien hervorgehoben die Deutung, welche A. Werner und H. Buss[5]) der Umwandlung der Dibenzhydroximsäure (I) in den Benzoylester der Benzhydroximsäure (II) geben:



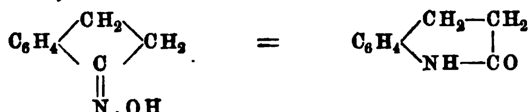
ferner der Uebergang des Zimmtaldoxims I in die Verbindung II, die unter Wärmeverlust in Isochinolin übergeht[6]):

---

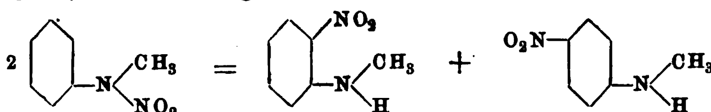
[1]) J. U. Nef, Liebig's Ann. d. Chem. 280, 295. — [2]) O. Widman, Journ. f. prakt. Chemie 47, 342. — [3]) Vergl. Jahrb. 1891, 1, 161. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 300. — [5]) l. c. 27, 2199. — [6]) E. Bamberger und C. Goldschmidt, l. c. 27, 1955.



endlich die Verwandlung des α-Hydrindonoxims in Hydrocarbostyril[1])



Das Wandern der Nitrogruppe in den Benzolkern findet beim α-Diazobenzolsäuremethylester nach E. Bamberger[2]) im Sinne folgender Gleichung statt:



Die oben (S. 169) schon erwähnte, zur Polymerisation geneigte Base:

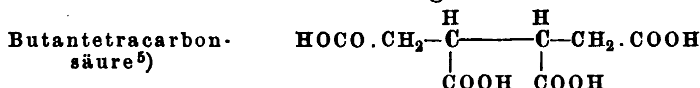


lagert sich in den zuletzt formulirten Körper beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat um[3]).

An diese Fälle von Umlagerungen mit Structuränderungen schliefsen wir jene an, in welchen die Structur des neuen Körpers dieselbe ist, wie die des Ausgangsmaterials. In diese Kategorie gehört vielleicht auch die Verwandlung der Citralreihe in neue Isomere, die zum Zwecke der Parfümerie Verwendung finden sollen. So wurde nach einem Patent der Firmen Haarmann u. Reimer[4]) Geraniumsäure (Siedepunkt 153° bei 13 mm) durch verdünnte Schwefel-(Phosphor-, Metaphosphor-)säure in Isogeraniumsäure (Siedepunkt 138° bei 11 mm) verwandelt.

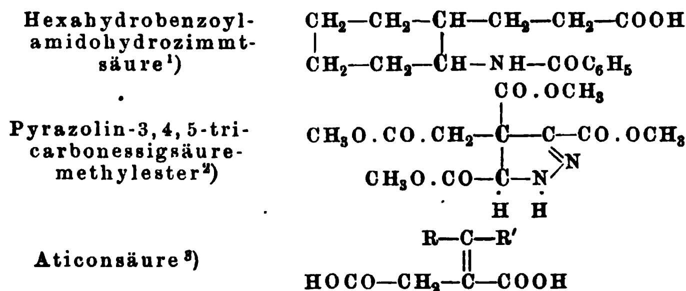
B. Aenderung des Raumortes.

Ohne dafs etwas wesentlich Neues für die theoretische Deutung der Umlagerungen von geometrisch-isomeren Körpern dabei erzielt worden wäre, sind u. A. folgende Gebilde in die ihnen entsprechenden zweiten Modificationen übergeführt worden:



---

[1]) F. St. Kipping, Proc. chem. soc. 1893, p. 240. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 368. — [3]) C. Eberhardt und A. Welter, l. c. 27, 1807. — [4]) l. c. 27 (Ref.), 768. — [5]) K. Auwers und A. Jacob, l. c. 27, 1115.

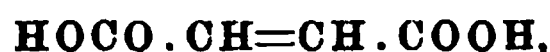


Neue Beiträge zu schon bekannten Umlagerungen haben geliefert:

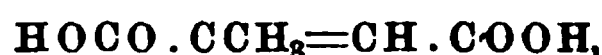
R. Fittig[4]) für die Angelica- und Tiglinsäure:


$$CH_3.CH{=}CCH_3.COOH,$$

S. Tanatar[5]) für Fumar- bezw. Maleïnsäure:


$$HOCO.CH{=}CH.COOH,$$

R. Franz[6]) für Citra- bezw. Mesaconsäure:

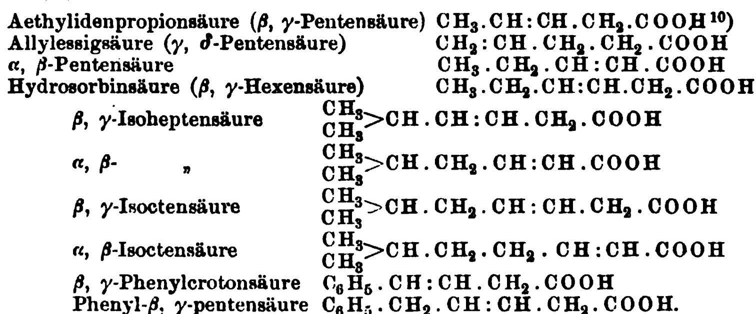

$$HOCO.CCH_3{=}CH.COOH,$$

C. Liebermann[7]) für das Allozimmtsäureanhydrid:


$$C_6H_5CH:CH.CO.O.CO.CH:CH.C_6H_5.$$

C. Verlegung der Doppelbindung.

Die schon früher[8]) angekündigten Untersuchungen R. Fittig's[9]) und seiner Schüler über Umlagerungen bei den einbasischen ungesättigten Säuren sind nunmehr veröffentlicht worden. Aufser der oben angeführten Angelica- und Tiglinsäure sind noch studirt worden:



Aethylidenpropionsäure (β, γ-Pentensäure)	$CH_3.CH:CH.CH_2.COOH$[10])
Allylessigsäure (γ, δ-Pentensäure)	$CH_2:CH.CH_2.CH_2.COOH$
α, β-Pentensäure	$CH_3.CH_2.CH:CH.COOH$
Hydrosorbinsäure (β, γ-Hexensäure)	$CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$
β, γ-Isoheptensäure	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.CH:CH.CH_2.COOH$
α, β- „	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.CH_2.CH:CH.COOH$
β, γ-Isoctensäure	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$
α, β-Isoctensäure	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH$
β, γ-Phenylcrotonsäure	$C_6H_5.CH:CH.CH_2.COOH$
Phenyl-β, γ-pentensäure	$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH.$

---

1) E. Bamberger und S. Williamson, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1462. — 2) E. Buchner und H. Witter, l. c. 874. — 3) H. Stobbe, Liebig's Ann. d. Chemie 282, 311. — 4) l. c. 283, 105. — 5) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1365. — 6) Monatsh. f. Chem. 15, 209. — 7) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2046. — 8) Vergl. Jahrb. 1893, 3, 150. — 9) Liebig's Ann. d. Chem. 283, 129, 269. — 10) Vergl. Th. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3364.

Aus den Resultaten sei hervorgehoben, dafs die β, γ-Säuren durch verdünnte Schwefelsäure in die isomeren Lactone, dagegen durch Natronlauge in α, β-Säuren verwandelt werden. Beim letzteren Procefs bleibt immer ein Theil der β-γ-Säure unverändert, während ein Theil in eine β-Oxysäure übergeht:



$$X.CH:CH.CH_2.COOH + HOH = X.CH_2.\underset{OH}{CH}.CH_2.COOH$$

Die Umwandlung der Angelicasäure in Tiglinsäure, die man als einen stereochemischen Procefs aufzufassen hat, unterscheidet sich insofern von den bei den übrigen aufgeführten Säuren beobachteten Erscheinungen, als sie ohne Bildung einer Oxysäure verläuft, und dadurch, dafs dieser Procefs nicht umkehrbar ist: Tiglinsäure bleibt bei der analogen Behandlung unverändert.

Abspaltungen.

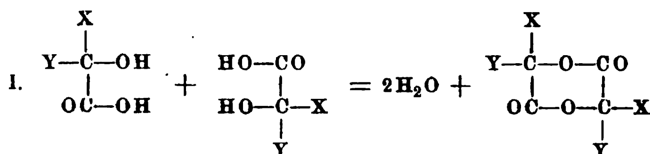
1. Austritt von Wasser.

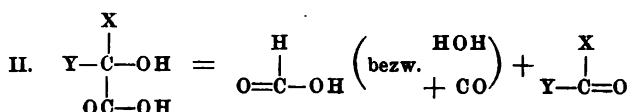
E. Beckmann[1]) weist darauf hin, dafs bei der überaus grofsen Beweglichkeit von Wasserstoff und Hydroxyl im nascenten Zustande, die sich darin zeigt, dafs beide als Ionen die bei weitem gröfste Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen, sie sich auch aus etwas gröfserer Entfernung besonders leicht zusammenfinden dürften. Für die gröfsere Leichtigkeit der Wasserabspaltung müssen in erster Linie, aufser Stabilität und Energieverhältnissen, die den Verband des Wasserstoffs und des Hydroxyls lockernden Einflüsse verantwortlich gemacht werden. Zu diesen ist nach Beckmann bezw. Hantzsch[2]) die „Syn"stellung in den Oximen zu rechnen.

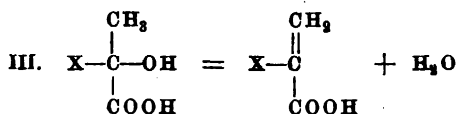
In Bezug auf die Hydroxyfettsäuren[3]) wurde deutlich der dynamische Einflufs der Alkylgruppen nachgewiesen. Dieser ist so grofs, dafs in Bezug auf die beim Erhitzen für sich oder mit Mineralsäuren eintretenden Spaltungen der genannten Oxysäuren, der Einflufs der Stelle des Hydroxyls (α bezw. β) bedeutend zurücktritt. Bei den α-Oxysäuren sind vier Arten von Abspaltungen constatirt:

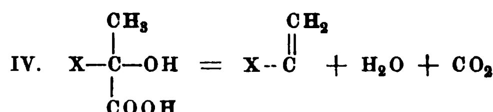
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 313. — [2]) l. c. 25, 2174. — [3]) C. A. Bischoff und P. Walden, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 155.

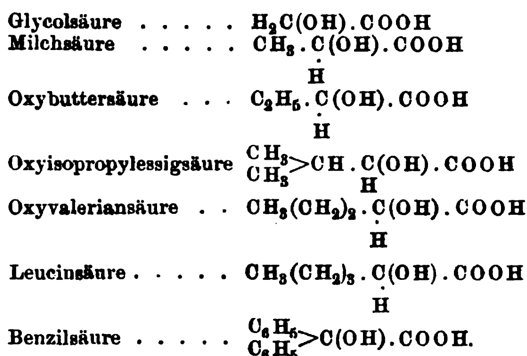




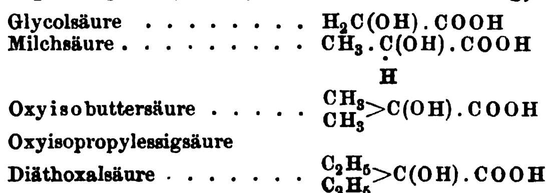




Welche Reaction ausschliefslich oder vorwiegend eintritt, hängt aufser von den Versuchsbedingungen namentlich von der Natur der Radicale X und Y ab. So ist die Spaltung I (Glycolidbildung) nur constatirbar bei:



Die Spaltung II (Aldehyd- bezw. Ketonbildung) bei:



Trimethyläthylidenmilchsäure	$(CH_3)_3.C.\underset{H}{C}(OH).COOH$
Oxycaprylsäure	$CH_3(CH_2)_5.\underset{H}{C}(OH).COOH$
Mandelsäure	$C_6H_5CH(OH).COOH$
Benzilsäure.	

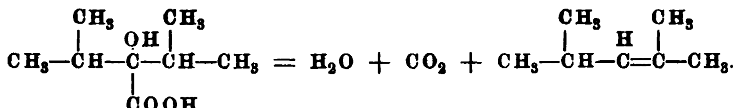
Die Spaltungen II zeigen auch manche β-Oxysäuren, z. B.:

α-Diäthyl-β-oxybuttersäure: $CH_3-\underset{H}{C}(OH)-C(C_2H_5)_2.COOH$.

Andererseits zeigen auch α-Oxysäuren die für die β-Oxysäuren sonst charakteristische Spaltung III, z. B.:

α-Oxyisobuttersäure ...	$(CH_3)_2.C(OH).COOH$
α-Methyl-α-Oxybuttersäure	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>C(OH).COOH$
Diäthoxalsäure	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}>C(OH).COOH$
α-Phenylmilchsäure ...	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}>C(OH).COOH$

Die Spaltung IV in ungesättigte Kohlenwasserstoffe scheint besonders bei der Häufung von Alkylgruppen an räumlich nahen Stellen einzutreten, wie das Beispiel der Diisopropyloxalsäure zeigt:



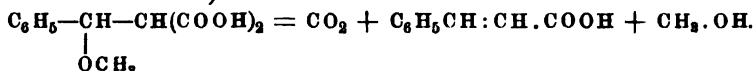
$$CH_3-CH(CH_3)-C(OH)(COOH)-CH(CH_3)-CH_3 = H_2O + CO_2 + CH_3-CH(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH_3.$$

Die Methylgruppen des einen Endes der Molekel stehen zu denen des anderen Endes hier in der Stellung 1-5, für welche bekanntlich mehrfach Collisionen nachgewiesen wurden. Nirgendswo läfst sich der Einflufs des von mir entwickelten Begriffes der räumlichen Collision so deutlich verfolgen, wie gerade bei den Abspaltungen.

Analog der Wasserabspaltung erscheint ferner der noch weniger studirte

2. Austritt von Alkohol.

Ein solcher ist bei Malonsäurederivaten constatirt, z. B. von C. Liebermann[1]):



$$C_6H_5-CH(OCH_3)-CH(COOH)_2 = CO_2 + C_6H_5CH:CH.COOH + CH_3.OH.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 291; vergl. hierzu C. A. Bischoff und H. Hausdörfer, Liebig's Ann. d. Chem. 239, 117.

3. Austritt von Halogenwasserstoff.

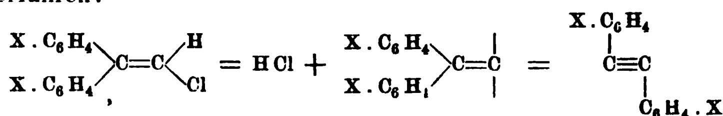
Bei solchem kommt es bekanntlich nicht nur zum Zerfall eines Systems in mehrere einfachere, sondern auch unter Umständen zu Synthesen, z. B. werden Stilbene aus gewissen Derivaten des Benzylchlorides erhalten:



$$2C_6H_5.CH_2Cl = 2HCl + C_6H_5.CH = CH.C_6H_5.$$

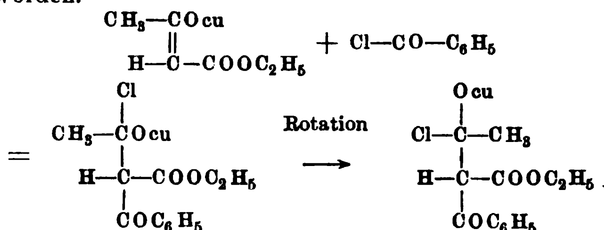
P. Fritsch[1]) nimmt an, dafs zum Eintritt einer derartigen Reaction gewifs „condensationsfördernde Gruppen“ vorhanden sein müssen.

Er konnte die Diphenylmonochloräthylene in Tolanderivate überführen:



ein Procefs, welcher nach meiner Meinung deutlich zeigt, dafs die Umlagerung veranlafst ist durch das Bestreben der in ihren Schwingungen behinderten Phenylengruppen, an die Grenze der Molekel zu gelangen.

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff führt bekanntlich auch zu geometrisch verfolgbaren Processen. Neuerdings sind derartige Betrachtungen von A. Bernhard[2]) für die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kupferacetessigester im Sinne der J. Wislicenus'schen bekannten Anschauungen geltend gemacht worden.



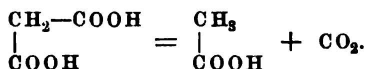
Letzterer Körper verliert HCl und giebt:



4. Austritt von Kohlensäure.

Edv. Hjelt[3]) hat vergleichende Versuche über den Zerfall der alkylsubstituirten Malonsäuren angestellt:

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 279, 323. — [2]) l. c. 282, 190. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1177.



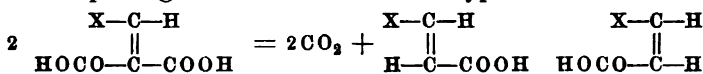
$$CH_2{-}COOH \;\Big|\; COOH = CH_3 \;\Big|\; COOH + CO_2.$$

Aus denselben ergiebt sich folgende Scala. Nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 145° waren bei Anwendung von je 0,5 g Säure im Sinne obiger Gleichung zersetzt:

37,4	Proc.	Isopropylmalonsäure	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH{-}CH.(COOH)_2$
39,2	„	Methylmalonsäure	$CH_3{-}CH(COOH)_2$
42,5	„	Aethylmalonsäure	$CH_3{-}CH_2{-}CH(COOH)_2$
42,9	„	Malonsäure	$H{-}CH(COOH)_2$
44,9	„	n-Propylmalonsäure	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(COOH)_2$
63,4	„	Allylmalonsäure	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(COOH)_2$
69,8	„	Benzylmalonsäure	$C_6H_5CH_2{-}CH(COOH)_2$.

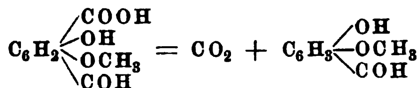
Hieraus wird geschlossen, dafs die chemische Natur der Alkyle, als auf die Festigkeit der Kohlenstoffverbindung wirkend, das die Reaction hauptsächlich bedingende Moment sei, während Gröfse und Raumerfüllung eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Spaltung von Malonsäuren des Typus:



führt zu geometrisch isomeren (Allo-)Säuren. C. Liebermann[1]) versuchte in der verschiedensten Art, diese Kohlensäureabspaltung zu bewirken; durch Zusatz von Anilin, Chinolin, Einwirkung des Lichtes auf die Uransalze u. a. Schliefslich ergab sich als bestes, der Zusatz von Essigsäureanhydrid, der namentlich bei der Herstellung der Furfurakrylsäuren gute Dienste that.

Der Zerfall von aromatischen Carbonsäuren hängt bekanntlich von den sonstigen Substituenten ab, welche in den Benzolkern eingeführt sind. Die Firma F. von Heyden Nachfolger[2]) hat sich die Entstehung von Vanillin aus der Aldehydguajacolcarbonsäure:



patentiren lassen.

Endlich sei noch der interessante Zerfall der Nitrocarbaminsäure angeführt.

J. Thiele und A. Lachmann[3]) haben das aus Urethan und Salpeterschwefelsäure erhältliche Nitrourethan



$$NO_2.NH.CO.O.C_2H_5$$

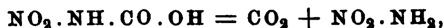
verseift zu dem Kaliumsalz



$$NO_2.NH.CO.OK.$$

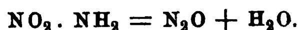
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 283. — [2]) l. c. 27 (Ref.), 218. — [3]) l. c. 27, 1909.

Letzteres zerfällt durch Eis und Schwefelsäure in Kohlensäure und Nitramid:



$$NO_2.NH.CO.OH = CO_2 + NO_2.NH_2,$$

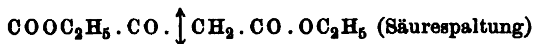
einem bei 72° unter Zersetzung schmelzenden krystallinischen Körper, welcher leicht im Sinne folgender Gleichung sich weiter in Stickoxydul und Wasser auflöst:



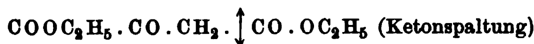
$$NO_2.NH_2 = N_2O + H_2O.$$

5. Austritt von Kohlenoxyd.

Neben den schon bekannten Spaltungen des Oxalessigesters

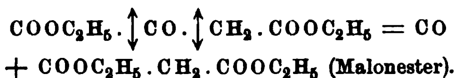


$$COOC_2H_5.CO.\updownarrow CH_2.CO.OC_2H_5 \text{ (Säurespaltung)}$$



$$COOC_2H_5.CO.CH_2.\updownarrow CO.OC_2H_5 \text{ (Ketonspaltung)}$$

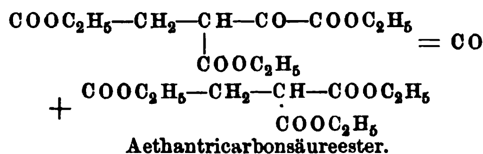
hat W. Wislicenus[1]) noch durch Destillation des Esters eine dritte — als Kohlenoxydspaltung bezeichnete — Zersetzung constatirt:



$$COOC_2H_5.\updownarrow CO.\updownarrow CH_2.COOC_2H_5 = CO$$
$$+ COOC_2H_5.CH_2.COOC_2H_5 \text{ (Malonester).}$$

Glatter als die Muttersubstanz spalten sich in diesem Sinne die Alkylderivate.

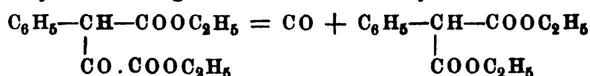
Oxalbernsteinester zerfällt analog:



$$\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{COOC_2H_5—CH_2—CH—CO—COOC_2H_5} = CO$$
$$+ \underset{COOC_2H_5}{COOC_2H_5—CH_2—CH—COOC_2H_5}$$

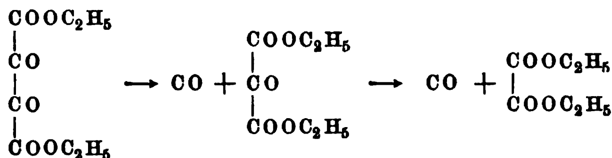
Aethantricarbonsäureester.

Phenyloxalessigester liefert Phenylmalonester[2]):



$$\underset{\underset{CO.COOC_2H_5}{|}}{C_6H_5—CH—COOC_2H_5} = CO + \underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C_6H_5—CH—COOC_2H_5}$$

Dioxobernsteinsäureester läfst sich nach R. Anschütz und H. Pauly[3]) zu Oxomalonester abbauen, der weiter in Oxalester zerfällt:



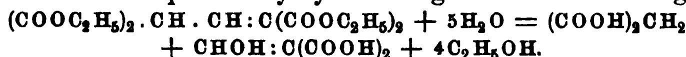
$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow CO + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow CO + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 793. — 2) l. c. 27, 1091. — 3) l. c. 27, 1304.

6. Spaltung von Kohlenstoffketten.

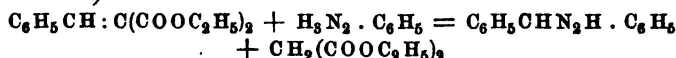
Dieselbe tritt bekanntlich meist bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen ein, so z. B. bei der bekannten Kalischmelze[1]) in der Oelsäurereihe. Neuerdings sind Fälle bekannt geworden, wo ein Zerfall auch bei weniger energischem Eingriff stattfindet. So zerfällt der Dicarboxylglutaconsäureester[2]) schon beim Behandeln mit 10proc. Barythydratlösung nach der Gleichung:



$$(COOC_2H_5)_2 . CH . CH:C(COOC_2H_5)_2 + 5H_2O = (COOH)_2CH_2 + CHOH:C(COOH)_2 + 4C_2H_5OH.$$

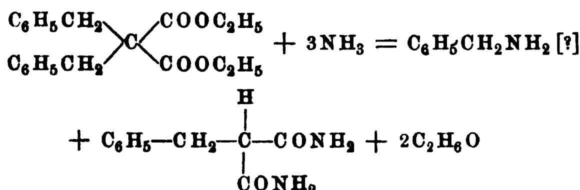
Die beiden Säuren wurden durch die Baryumsalze getrennt.

Der Zerfall des Benzalmalonesters durch Phenylhydrazin[3]):



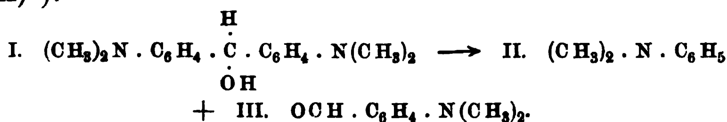
$$C_6H_5CH:C(COOC_2H_5)_2 + H_3N_2 . C_6H_5 = C_6H_5CHN_2H . C_6H_5 + CH_2(COOC_2H_5)_2$$

erinnert an die schon früher[4]) beschriebene Zersetzung des Dibenzylmalonesters durch Ammoniak, die um so bemerkenswerther ist, als in diesem Ester keine doppelte Bindung vorkommt:



$$(C_6H_5CH_2)_2C(COOC_2H_5)_2 + 3NH_3 = C_6H_5CH_2NH_2\ [?] + C_6H_5—CH_2—CH(CONH_2)—CONH_2 + 2C_2H_6O$$

Das Tetramethyldiamidobenzhydrol (I) erleidet durch verdünnte Mineralsäuren oder durch Eisessig eine Spaltung in Dimethylanilin (II) und Dimethylamidobenzaldehyd (III)[5]):



$$\text{I. } (CH_3)_2N . C_6H_4 . CH(OH) . C_6H_4 . N(CH_3)_2 \longrightarrow \text{II. } (CH_3)_2 . N . C_6H_5 + \text{III. } OCH . C_6H_4 . N(CH_3)_2.$$

7. Abspaltung von Stickstoff.

Am häufigsten wird dieselbe bekanntlich bei Diazoverbindungen beobachtet. Nach J. L. Beeson[6]) verwandelt absoluter Methylalkohol Diazobenzolnitrat in Anisol, absoluter Aethylalkohol in Phenetol.

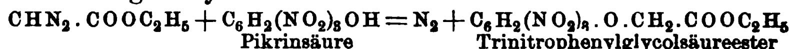
---

1) Vergl. M. Bodenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3397. — 2) H. W. Bolam, l. c. 27, 3061. — 3) W. Wislicenus, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 25. — 4) C. A. Bischoff und H. Siebert, l. c. 239, 99. — 5) H. Weil, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3317. — 6) American chem. Journ. 16, 235.

$$C_6H_5N_2NO_3 + HO.C_nH_{2n+1} = HNO_3 + N_2 + C_6H_5.O.C_nH_{2n+1}.$$

Daneben finden andere Reactionen statt, die zum Theil auf die Wirkung der nascenten Salpetersäure zurückzuführen sind, wie z. B. die Entstehung von Dinitrophenol.

Die Diazoverbindungen der Fettreihe zerfallen leicht unter Entwickelung von Stickstoff. Neuerdings hat E. Buchner[1]) eine Reaction angegeben, durch welche wenigstens bei Diazoessigester leicht ein gut krystallisirendes Derivat erhalten werden kann:



$$\underset{}{CHN_2.COOC_2H_5} + \underset{\text{Pikrinsäure}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} = N_2 + \underset{\text{Trinitrophenylglycolsäureester}}{C_6H_2(NO_2)_3.O.CH_2.COOC_2H_5}$$

Danach verhält sich die Pikrinsäure dem Diazoessigester gegenüber wie die Mineralsäuren: sie verdrängt den Stickstoff, wie sie ja auch aus Carbonaten Kohlensäure entbindet.

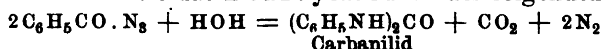
Der Zerfall der Säureazide (Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure) findet in alkoholischer Lösung ähnlich der oben erwähnten Umwandlung der Diazosalze in Phenoläther statt. So erhielt Th. Curtius[2]) aus Benzoylazid Phenyläthylurethan:



$$C_6H_5.CO.N_3 + HO.C_2H_5 = C_6H_5.NH.CO.OC_2H_5 + N_2$$

in berechneter Menge.

Wasser zersetzt das Benzoylazid in der folgenden Weise:



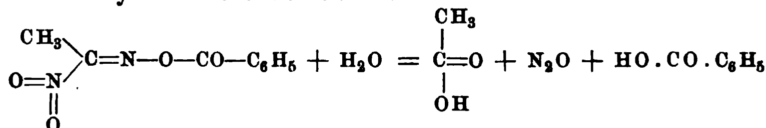
$$2C_6H_5CO.N_3 + HOH = \underset{\text{Carbanilid}}{(C_6H_5NH)_2CO} + CO_2 + 2N_2$$

Brom dagegen liefert Dibromcarbonil:



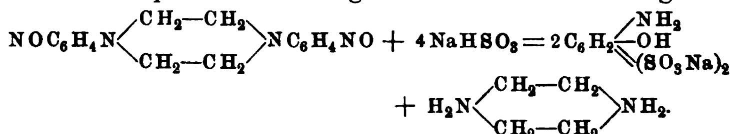
$$C_6H_5N:(Br)_2CO + N_2.$$

Wir wollen dieses Capitel über die Abspaltungen schliefsen mit dem Hinweise auf die von V. Meyer[3]) beobachtete Zersetzung der Benzoyläthylnitrolsäure in Essigsäure, Stickoxydul und Benzoësäure:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ O{=}N \\ \| \\ O \end{matrix}\!\!>C{=}N{-}O{-}CO{-}C_6H_5 + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ OH \end{matrix} + N_2O + HO.CO.C_6H_5$$

und mit der Anführung einer patentirten[4]) Reaction, durch welche die Lostrennung aromatischer Reste von den beiden Stickstoffatomen des Piperazins in folgender Weise bewerkstelligt wird:



$$NOC_6H_4N<\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}>NC_6H_4NO + 4NaHSO_3 = 2C_6H_3\begin{matrix} NH_2 \\ OH \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix}$$

$$+ H_2N<\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}>NH_2.$$

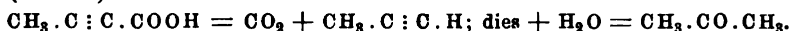
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3250. — [2]) l. c. 27, 779. — [3]) l. c. 27, 1601. — [4]) F. Bayer u. Co., Elberfeld, l. c. 27, (R.) 645.

Additionen.

1. Anlagerung von Wasser.

Die Hydratation des Methylacetylens ist von verschiedenen Forschern mit abweichendem Erfolge ausgeführt worden. Durch Erhitzen der Tetrolsäure mit ihrem achtfachen Gewichte Wasser auf 325 bis 330° gewann A. Desgrez[1]) Dimethylcarbonyl (Aceton):



$CH_3.C:C.COOH = CO_2 + CH_3.C:C.H$; dies $+ H_2O = CH_3.CO.CH_3$.

Hierdurch sind die früheren Versuche von Lagermark, Eltekoff und Kutscheroff[2]) bestätigt worden.

Bei noch höheren Temperaturen schien der Procefs weiter zu gehen, da eine Flüssigkeit entstand, welche den Geruch des Mesityloxyds besafs.

2. Anlagerung von Wasserstoff.

a) An —C═C—.

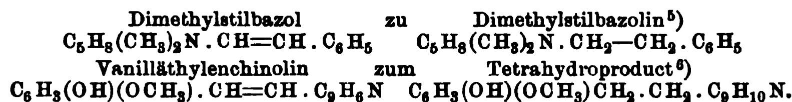
F. Stohmann und Langbein[3]) ermittelten folgende Wärmewerthe:

68,7	Cal.	beim	Uebergang	der	Phtalsäuren in die Dihydroproducte,
45,3	„	„	„	„	Dihydrophtalsäuren in die Tetrahydroproducte,
45,3	„	„	„	„	Tetrahydrophtalsäure in die Hexahydrokörper,
54,8	„	„	„	„	Hexahydrophtalsäuren in die Korksäuren.

Diese Zahlen stellen sehr angenäherte Werthe dar, ohne auf absolute Genauigkeit Anspruch zu machen.

Die meist zu den Hydrirungen verwendete Methode (Natrium und Alkohol) reclamirt A. Ladenburg[4]) als eine von ihm zuerst für die allgemeine Anwendbarkeit ausgearbeitete.

Unter Anwendung der eben erwähnten Methode konnten u. A. neuerdings folgende offene Ketten gesättigt werden:



Dimethylstilbazol zu Dimethylstilbazolin[5])

$C_5H_3(CH_3)_2N.CH{=}CH.C_6H_5$ zu $C_5H_3(CH_3)_2N.CH_2{-}CH_2.C_6H_5$

Vanilläthylenchinolin zum Tetrahydroproduct[6])

$C_6H_3(OH)(OCH_3).CH{=}CH.C_9H_6N$ zum $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH_2.CH_2.C_9H_{10}N$.

Im letzten Falle trat also gleichzeitig Hydrirung des einen Ringes ein.

Von cyklischen Gebilden sind gesättigt worden:

Anthranilsäure und p-Amido- (bezw. p-Dimethylamido-) Benzoësäure

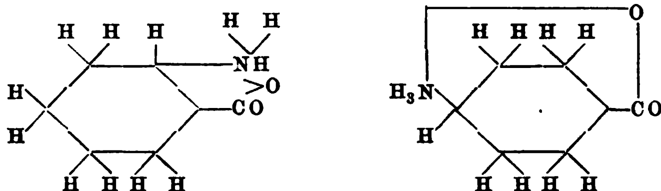
 zu 

$NH_2.C_6H_4.COOH$ zu $NH_2.C_6H_{10}.COOH$.

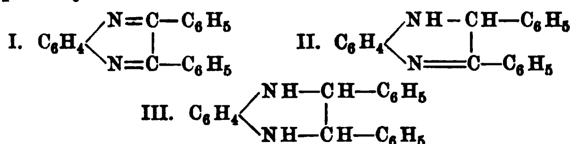
---

1) Bull. soc. chim. [3] 11, 391. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 637; 14, 1541. — 3) Journ. f. prakt. Chem. 48, 447. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 78. — 5) H. Dubke, l. c. 27, 83. — 6) M. Nencki, l. c. 27, 1977.

Diese Gebilde fassen A. Einhorn und A. Meyenburg[1]) als betaïnartige Körper auf:



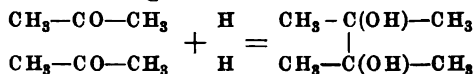
Partielle Hydrirungen bewirkten C. Zengelis[2]) bei der Naphtalsäure, indem die mittelst Natriumamalgam erhaltene Dihydrosäure durch Jodwasserstoff und Phosphor in eine Tetrahydrosäure verwandelt wurde; ferner O. Hinsberg und F. König[3]) beim Diphenylchinoxalin I:



Das Dihydroproduct II entsteht aus I beim Kochen mit salzsaurer Zinnchloridlösung; durch Natrium und Alkohol dagegen geht I in III (Tetrahydroproduct) über.

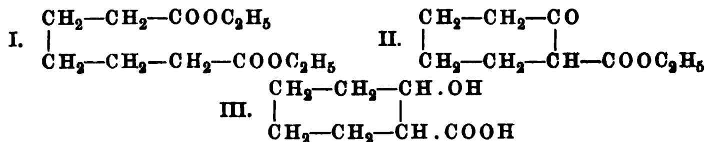
b) An C=O.

Für die Ueberführung des Acetons in Pinacon:



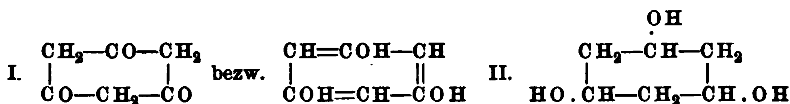
empfiehlt J. Thiele[4]) statt des Kaliumcarbonats Kaliumhydrat zu verwenden, da hierdurch die lästige Ausscheidung von Soda vermieden wird.

Die Hexahydrosalicylsäure (III) gewann W. Dieckmann[5]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf den β-Ketohexamethylencarbonsäureester (II), welcher aus Pimelinsäureäther (I) bei der Behandlung mit Natrium entsteht:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2466, 2829. — [2]) l. c. 27, 2694. — [3]) l. c. 27, 2181. — [4]) l. c. 27, 455. — [5]) l. c. 27, 2475.

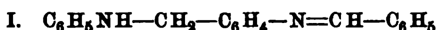
Das Phloroglucin (I) hat W. Wislicenus[1]) in Phloroglucit (II) verwandelt durch Reduction mittelst Natriumamalgam in durch Schwefelsäure neutral gehaltener Lösung:

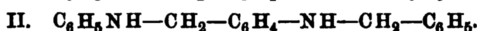


c) An C=N.

Unter diese Rubrik gehören folgende zwei bemerkenswerthe Additionen:

Benzyliden-o-amidobenzylanilin (I) nimmt bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol zwei Wasserstoffatome auf und geht in Benzyl-o-amidobenzylanilin (II) über[2]):





Das Monomethylanilin (-toluidine), sowie das symmetrische Monomethylphenylhydrazin gewinnen J. R. Geigy u. Co.[3]) durch Einwirkung von Zinkstaub auf die öligen Condensationsproducte, welche Formaldehyd bei Gegenwart von Alkali mit Anilin etc. erzeugt. Dieselben werden als „Lösungen von sogenannten Anhydroformaldehydbasen in den zugehörigen aromatischen Aminen" bezeichnet.

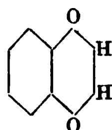


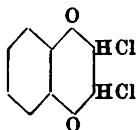
3. Anlagerung von Halogenen.

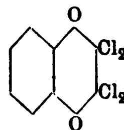
Von allgemeinerem Interesse erscheint eine Mittheilung von Th. Zinke und M. Schmidt[4]), nach welcher Chinone Chlor und Brom addiren. Es war dies schon früher von J. U. Nef[5]) für das Benzochinon nachgewiesen worden, welches sowohl zwei als auch vier Bromatome zu addiren vermag. Nun hat es sich herausgestellt, dafs auch die beiden Naphtochinone (α und β) zwei Atome Chlor resp. Brom aufnehmen, weiter aber geht die Reaction selbst bei Anwendung von viel überschüssigem Halogen nicht. Die Reihe dieser Producte ist einstweilen in folgendem Umfange vervollständigt:

---

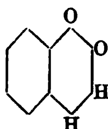
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 357. — [2]) M. Busch und H. Rögglen, l. c. 27, 3239. — [3]) D. R.-P. 75854; vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 832. — [4]) l. c. 27, 2753. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 42, 182.

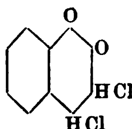


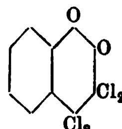




α-Naphtochinon: sein Additionsproduct; aus Dichlor-α-naphtochinon + Chlor[1])







β-Naphtochinon: sein Additionsproduct; aus Dichlor-β-naphtochinon[2]).

Die genannten Autoren neigen der Ansicht zu, dafs allen Substitutionserscheinungen derartige Additionen vorhergingen, wonach man freilich bei den gesättigten Verbindungen mit dem Dogma von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs brechen müsse.

Die Addition von Brom an ungesättigte Säuren ist bekanntlich dann ein sehr subtiler Procefs, wenn geometrische Umlagerungen dabei in Betracht kommen. Das Verfahren von J. Wislicenus[3]) zur Gewinnung der Bromide der Angelica- und Tiglinsäure (Ausschlufs von Licht und Wärme, starker Bromüberschufs) ist jetzt auch mit Vortheil von C. Liebermann[4]) für die Bereitung des Allozimmtsäuremethylesterdibromides angewendet worden.

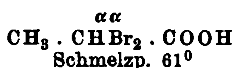
4. Anlagerung von Halogenwasserstoff.

Bemerkenswerth ist die Ueberführung der β-Bromacrylsäure in die β-Dibrompropionsäure (Schmelzp. 71°):

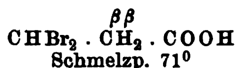


$$Br—CH=CH—COOH + HBr = CHBr_2—CH_2—COOH,$$

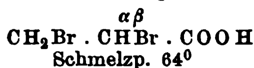
welche R. Thomas-Mamert[5]) durchgeführt hat. Die Verschiedenheit dieser Dibrompropionsäure, welche orthorhombisch krystallisirt und mit alkoholischem Kali wieder β-Bromacrylsäure (Schmelzp. 115°) giebt, ist von Bedeutung für die Frage nach der Isomerie der Dibrompropionsäuren[6]), deren nun folgende bekannt sind:



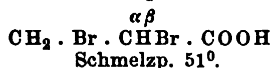
αα
$CH_3 . CHBr_2 . COOH$
Schmelzp. 61°



ββ
$CHBr_2 . CH_2 . COOH$
Schmelzp. 71°



αβ
$CH_2Br . CHBr . COOH$
Schmelzp. 64°



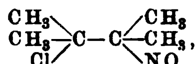
αβ
$CH_2 . Br . CHBr . COOH$
Schmelzp. 51°.

---

1) Liebig's Ann. d. Chem. 255, 356. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 491. — 3) Liebig's Ann. d. Chem. 272, 17. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2039. — 5) Compt. rend. 118, 652. — 6) Ueber die dynamische Isomerie der beiden αβ-Säuren vergl. C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie 518, 986.

5. Anlagerung von Nitrosylchlorid[1]).

Nach J. Thiele[2]) erhält man das Tetramethyläthylennitrosochlorid

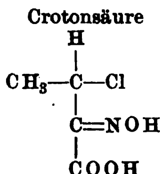


wenn man den Kohlenwasserstoff in überschüssiger starker alkoholischer Salzsäure löst und concentrirtes Natriumnitrit in geringem Ueberschufs unter guter Kühlung zutropfen läfst. Der Körper bildet ein Pulver von der Farbe des Kupfervitriols und verdunstet leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur.

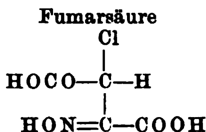
Die Fortsetzung der im Vorjahre erwähnten Untersuchungen von W. Tilden[3]) über die Anlagerung von Nitrosochlorid an ungesättigte Kohlenwasserstoffe ergaben, dafs die Verbindungen Isonitrosoderivate oder Oxime sind, die bei der Hydrolyse Hydroxylamin abspalten. Addition fand statt bei Stilben, Oelsäure, Elaïdinsäure, Anethol, Isosafrol, dagegen fand keine Reaction statt bei Acenaphtylen, Eugenol, Safrol, ω-Nitrocinnamol, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Fumar- und Maleïnsäure.

Nach diesen Ergebnissen läfst sich zwar der Einflufs der den Aethylenkohlenstoffatomen benachbarten Nitro-, Carboxyl- und anderen Atomgruppen noch nicht genau präcisiren, doch scheint die Collision mit Alkyl- und Carboxylgruppen der Addition entgegen zu wirken; so waren z. B. die Derivate der

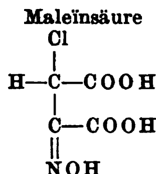
Crotonsäure



Fumarsäure



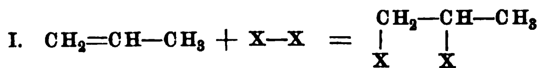
Maleïnsäure

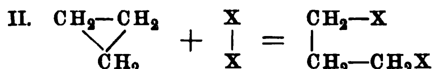


auf dem Wege der Addition nicht zu erreichen.

6. Anlagerung von Schwefelsäure.

Die Additionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe ist bekanntlich zum Theil auch bei den ringförmigen Isomeren beobachtet, welch letztere dann aufgespalten werden:





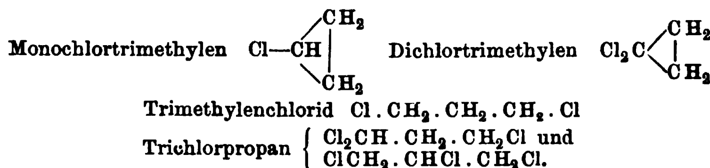
[1]) Vgl. dieses Jahrb. 1893, S. 159. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 455. — [3]) W. Tilden und M. Forster, Journ. Chem. Soc. 1894, 1, 324.

Nach Berthelot[1]) verwandelt sich Trimethylen (II) durch Schwefelsäure in das Trimethylensulfat $(C_3H_6)_2H_2SO_4$. Dasselbe wird durch Wasser langsam in Propylschwefelsäure übergeführt. Aehnlich dem Trimethylen verhalten sich Propylen (I) und Isobutylen. Die hieraus entstehenden Körper: Propylensulfat $(C_3H_7)_2SO_4$ resp. i-Butylensulfat $(C_4H_9)_2SO_4$ sind viel unbeständiger als das Trimethylensulfat. Gewöhnliches Amylen löst sich zwar in Schwefelsäure auf, die Lösung aber trennt sich bald in zwei Schichten, von denen die eine aus regenerirter Säure, die andere aus Diamylen besteht.

Substitutionen.

1. Chlorirung.

G. Gustavson[2]) hat durch weitere Untersuchung der bei der Chlorirung des Trimethylens erhaltenen Fractionen nachgewiesen, dafs aus diesem Kohlenwasserstoff folgende Chlorproducte erhalten werden können:



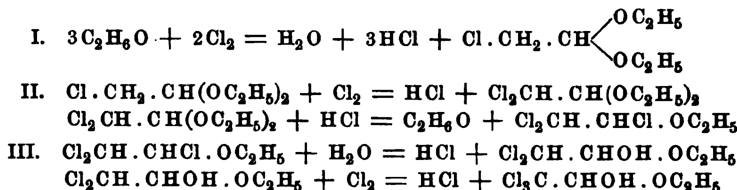
Monochlortrimethylen $Cl—CH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$ Dichlortrimethylen $Cl_2C\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$

Trimethylenchlorid $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$

Trichlorpropan $\begin{cases} Cl_2CH.CH_2.CH_2Cl \text{ und} \\ ClCH_2.CHCl.CH_2Cl. \end{cases}$

Die grofse Neigung des Trimethylens zu Additionsreactionen hat sich also auch in diesem Falle gezeigt.

Die Chlorirung des Alkohols hat auf's Neue P. Fritzsch[3]) studirt und dabei drei durch die folgenden Gleichungen illustrirte Stadien constatirt:



$$\text{I.}\quad 3C_2H_6O + 2Cl_2 = H_2O + 3HCl + Cl.CH_2.CH\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

$$\text{II.}\quad Cl.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 + Cl_2 = HCl + Cl_2CH.CH(OC_2H_5)_2$$
$$Cl_2CH.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_2H_6O + Cl_2CH.CHCl.OC_2H_5$$

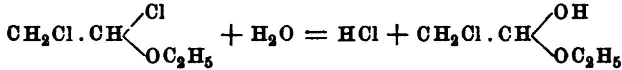
$$\text{III.}\quad Cl_2CH.CHCl.OC_2H_5 + H_2O = HCl + Cl_2CH.CHOH.OC_2H_5$$
$$Cl_2CH.CHOH.OC_2H_5 + Cl_2 = HCl + Cl_3C.CHOH.OC_2H_5$$

Bei der Chlorirung des Aethers treten nach P. Fritzsch und W. Schumacher[4]) auf: Monochloräther, $Cl.CH_2.CH_2O.C_2H_5$,

---

[1]) Compt. rend. 118, 1009. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 380.
[3]) Liebig's Ann. d. Chem. 279, 288. — [4]) l. c., S. 301.

Di- und Trichloräther. Letztere beiden Körper geben mit Wasser Mono- bezw. Dichloraldehydalkoholat:



$$CH_2Cl.CH\langle{}^{Cl}_{OC_2H_5} + H_2O = HCl + CH_2Cl.CH\langle{}^{OH}_{OC_2H_5}$$

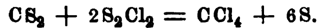
In Bezug auf die Chlorirung des Acetons wies P. Fritzsch[1]) nach, dafs die früheren Angaben über die bei der directen Chlorirung dieser Körper erhaltenen Producte gröfstentheils unrichtig sind. Er constatirte die Bildung von Mono-, β-Di-, Penta- und Hexachloraceton.

Mit der Substitution des Wasserstoffes im Methyloxyd und Methylal beschäftigte sich A. de Sonay[2]). Bei ersterem Körper findet in directem Sonnenlicht bei der Einwirkung von Chlor Explosion statt. Von einzelnen Verbindungen wurden isolirt:

Bichlormethyläther $Cl.CH_2.O.CH_2Cl$, ferner Trichlor-, Tetrachlormethyläther.

Aus Methylal wurde das Monoproduct $Cl.CH_2.O.CH_2.O.CH_3$ und das Diproduct $Cl.CH_2—O—CH_2—O—CH_2.Cl$ gewonnen.

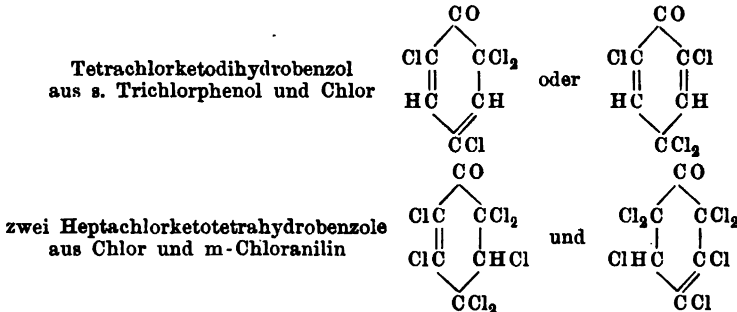
Für die Darstellung des Tetrachlorkohlenstoffs haben sich Müller und Dubois[3]) die folgende Reaction patentiren lassen, die sich beim Erwärmen der Ingredienzien mit Eisenpulver oder Metallchloriden vollzieht:



$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S.$$

Orthochlor- (oder Brom)phenol erhält E. Merck[4]) durch Einleiten der Halogendämpfe in Phenol, welches auf 150 bis 180° erhitzt ist.

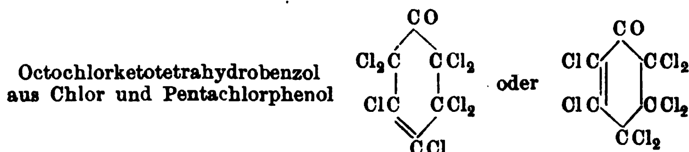
Aus der Fortsetzung von Th. Zincke's[5]) Studien seien die folgenden Körper erwähnt:



---

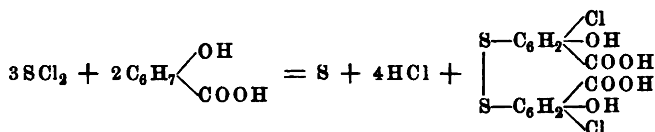
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 279, 319. — [2]) Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] 26, 629. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 284. — [4]) D. R.-P. 76597; Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 957. — [5]) Vergl. Jahrb. 1893, S. 161; Ber. d. d. chem. Ges. 27, 537, 560.

Octochlorketotetrahydrobenzol aus Chlor und Pentachlorphenol



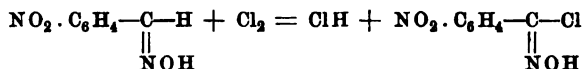
Aus Homobrenzcatechin hat H. Cousin[1]) ein Triproduct: $C_7H_5Cl_3O_2$ erhalten, welches ein krystallinisches Hydrat liefert. Bei der weiteren Einwirkung des Halogens entstehen feurigrothe Platten von Trichlorhomo-o-chinon, $C_7H_3Cl_3O_2$.

Die Chlorirung von Salicylsäure führt nach einem der Firma H. Baum[2]) ertheilten Patent bei Anwesenheit von Schwefelchlorid zu Derivaten der i-Dithiosalicylsäure:

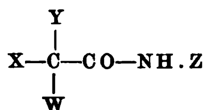


Analog reagirt Brom.

A. Werner beschrieb die Chlorirung von Aldoximen[3]), die zu den zahlreicher Umsetzungen fähigen Hydroximsäurechloriden führt, z. B.



Chlorirungen mittelst Phosphorpentachlorid sind bei den Aniliden etc. der Oxysäuren ausführlich[4]) studirt worden. Neben anderen im Capitel über Oxydationen zu erwähnenden Körpern und Estern der Phosphorsäure entstehen Mono- und bei der Glycolsäure Dichlorproducte. So wurden gewonnen von Derivaten des Typus



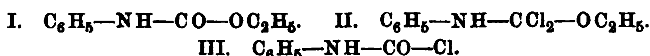
folgende Repräsentanten mit dem beigefügten Schmelzpunkt:

---

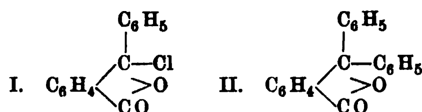
[1]) Compt. rend. 118, 809. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 55. — [3]) l. c. 27, 2847. — [4]) C. A. Bischoff und P. Walden, Liebig's Ann. d. Chemie 279, 45.

W	X	Y	Z	Z	Z
—	—	—	C_6H_5	oC_7H_7	pC_7H_7
Cl	H	H	135°	112°	162°
Cl	CH_3	H	92°	111°	124°
Cl	CH_3	CH_3	68°	59°	70°
Cl	C_6H_5	H	152°	125°	142°
Cl	Cl	H	117°	—	154°
Cl	Cl	CH_3	—	—	84—86°

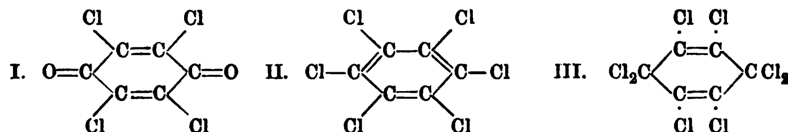
Aus Phosphorpentachlorid und Phenylurethan I entsteht nach F. Lengfeld und J. Stiegler[1]) die folgende Verbindung III aus dem hypothetischen Zwischenproducte II:



Die Chlorirung der Benzoylbenzoësäure durch Phosphorpentachlorid erfolgt in Schwefelkohlenstofflösung nach A. Haller und A. Guyot[2]) so, dafs ein öliges Chlorid (I) entsteht, welches mit Benzol und Aluminiumchlorid in Diphenylphtalid (II) übergeht:



Endlich sei angeführt, dafs Et. Barral[3]) aus Tetrachlorchinon (I) und Phosphorpentachlorid neben Hexachlorbenzol (II) derbe Prismen von Hexachlorbenzol-p-dichlorid (III) erhielt, die oberhalb 300° Chlor abgeben:



2. Bromirung.

Nach einem den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]) ertheilten Patent gehen diejenigen organischen Verbindungen, welche, in concentrirt-alkalischer Lösung mit Brom behandelt, Bromoform liefern, direct in Tetrabromkohlenstoff über, falls die Einwirkung in sehr verdünnter Lösung vorgenommen wird. Aufser den bekannten Substanzen, wie Aceton u. a.,

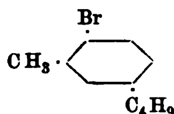
[1]) Amer. Chem. Journ. 16, 70. — [2]) Compt. rend. 119, 139. — [3]) l. c. 119, 280. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 930.

lieferten auch Lävulin-, Acetessig-, Dehydracet-, Mesitonsäure und Mesityloxyd Tetrabrommethan.

Bei der Bromirung des p-Xylols im Sonnenlicht erhielt J. Allain-Le Canu[1]) neben dem Dibromxylol (I) das Triproduct (II):



A. Baur[2]) hat beim Bromiren der Butyltoluolsulfosäure neben einer bromirten Sulfosäure einen gebromten Kohlenwasserstoff

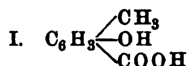


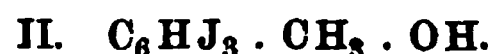
erhalten, und zwar bei 50 bis 60° in gröſserer Menge als bei 20 bis 30°, bei welcher Temperatur hauptsächlich die gebromte Sulfosäure entsteht. Der Geruch des Dinitroproductes, welches durch die Einwirkung der Salpetersäure erzeugt wird, hat nichts mit dem des Moschus gemein. In ein Trinitroderivat lieſs sich die zuletzt genannte Verbindung nicht verwandeln.

Endlich sollen noch zusammenhängende Studien von W. Vaubel[3]) erwähnt werden, bei welchen es sich um die Einwirkung von nascentem Brom (Schwefelsäure + Bromkalium) auf Phenole, Amidobasen, Amidobenzolsulfosäuren, Acet- und Alkylaniline (Toluidin) und um Triphenylmethanfarbstoffe handelt. Die Ergebnisse sind namentlich interessant wegen der von W. Vaubel durchgeführten sterischen Betrachtungsweise, die durch Zeichnungen von Modellen verständlich gemacht wird.

3. Jodirung.

Die interessanten Jodverbindungen von V. Meyer und C. Willgerodt sollen im Zusammenhange im Schluſscapitel dieses Berichtes erwähnt werden, da es sich bei der Darstellung derselben nicht um einfache Substitutionsvorgänge handelt. Dagegen muſs an dieser Stelle ein Patent der Elberfelder Farbenfabriken[4]) besprochen werden, nach welchem aus den Kresotinsäuren (I) bei der Einwirkung von Jod und Alkali (-hydroxyd oder -carbonat) Trijodkresole (II) entstehen:



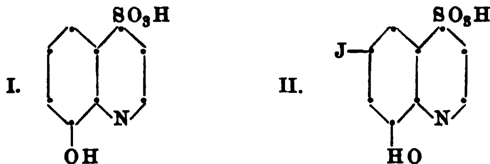


---

[1]) Compt. rend. 118, 534. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1619. — [3]) Journ, f. prakt. Chem. 48, 75, 315; 50, 347; vergl. das Cap. Theer- und Farbenchemie. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 283.

Diese Körper sind farblos, geruchlos, gut krystallisirbar und unterscheiden sich hierdurch von den amorphen, mehr oder weniger gefärbten Jodsubstituenten der Phenole bezw. deren Carbonsäuren, bei welchen der Hydroxylwasserstoff durch Jod substituirt ist[1]).

Eine m-Jodoxychinolin-ana-sulfosäure (II) hat sich A. Claus[2]) zu medicinischen Zwecken patentiren lassen. Sie entsteht aus o-Oxychinolinsulfosäure (I) am besten beim Behandeln mit Jodkalium, Chlorkalk und Salzsäure:



Wie die Einführung der Halogene auf dem Wege der Elektrolyse gelingt, sei hier in Kürze angegeben:

Bei der elektrolytischen Gewinnung von Chloral[3]) bildet der Elektrolyseur einen Destillirkessel, welcher ein Diaphragma besitzt und mit einer heifsen concentrirten Lösung von Chlorkalium gefüllt ist. Die negative Elektrode besteht aus Kupfer, die positive aus einer zum Rühren dienenden beweglichen Kohlenelektrode. Zu dieser Abtheilung wird nach und nach Alkohol gegeben. Die Temperatur soll 100^0 betragen. Die entwickelte Salzsäure wird in das negative Fach geleitet und dort mit Kalihydrat neutralisirt. Nach Beendigung des Processes wird abdestillirt, das Destillat mit Salz gesättigt, hierdurch das Chloral ölig ausgeschieden und letzteres schliefslich über concentrirter Schwefelsäure rectificirt. Eine Pferdekraftstunde liefert 50 g Chloral. Derselbe Körper kann so aus Glucose, Stärke und Zucker gewonnen werden. In analoger Weise wird schon seit längerer Zeit Jodoform elektrolytisch erzeugt und ebenso kann Jodthymol (Anitol) auf dem gleichen Wege erhalten werden.

4. Nitrirung.

M. Konowalow[4]) hat aus seinen Studien über die nitrirende Wirkung der Salpetersäure folgende allgemeine Schlüsse gezogen:

---

[1]) Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 23, (Ref.) 77; 24, (Ref.) 104, 105, 997; 25, (Ref.) 452, 882. — [2]) l. c. 27, (Ref.) 283. — [3]) Lum. électr. 1894, 52, 226. Ref.: Elektrochemische Zeitschrift 1894, S. 70. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dafs die Chemische Fabrik auf Actien in Berlin bereits 1884 die Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform mittelst Elektrolyse patentirte (Ber. d. d. chem. Ges. 17, [Ref.] 624). Das Verfahren ist seit jener Zeit thatsächlich in Betrieb. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1894, 1, 68; vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 469.

1. Entgegen der allgemein angenommenen Ansicht kann die Salpetersäure alle den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe unmittelbar nitriren; der Unterschied im Verhalten der aromatischen und der Fettreihe ist also kein qualitativer, er wird nur von den Versuchsbedingungen bestimmt.

2. Die Fähigkeit, nitrirend einzuwirken, kommt nicht allein der concentrirten Salpetersäure zu.

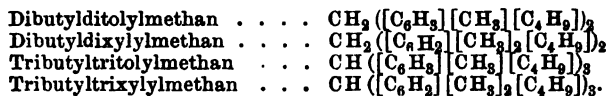
3. Die Leichtigkeit der Bildung von Mononitroverbindungen und die Ausbeute hängt von der Concentration und der Temperatur ab.

4. Eine wichtige Rolle spielt der Druck.

5. Auch ohne Erwärmung bilden sich die Nitroverbindungen beim längeren Stehenlassen mit Salpetersäure.

Wegen des Interesses, welches der künstliche Moschus (Trinitrobutyltoluol, Trinitrobutylxylol) besitzt, seien hier die weiteren Studien A. Baur's[1]) erwähnt, die die Nitroproducte des Butylbenzols, Aethylbutylbenzols, sowie nitrirte Methoxylderivate des Butyltoluols betreffen. Die letzten allein rochen stark nach Moschus.

Nach Moschus riechende Nitrokörper entstehen ferner nach einem Patent der Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse[2]) bei energischer Nitrirung von



Dibutylditolylmethan	$CH_2([C_6H_3][CH_3][C_4H_9])_2$
Dibutyldixylylmethan	$CH_2([C_6H_2][CH_3]_2[C_4H_9])_2$
Tributyltritolylmethan . . .	$CH([C_6H_3][CH_3][C_4H_9])_3$
Tributyltrixylylmethan . . .	$CH([C_6H_2][CH_3]_2[C_4H_9])_3$.

Die Körper werden nämlich bei der Nitrirung zersetzt zu Trinitrobutyltoluol bezw. Trinitrobutylxylol.

Einige mehrfach nitrirte aromatische Körper hat neuerdings V. Meyer[3]) beschrieben, unter denen die Beständigkeit des Trinitrobenzoylchlorids



$$(NO_2)_3 . C_6H_2 . COCl$$

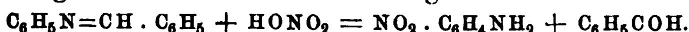
gegen Wasser, ferner die Färbung der Trinitrobenzoine durch Alkali, sowie die Fähigkeit der 1.3.5-Dinitrobenzoine, mit Alkalien ganz verschieden gefärbte Salzlösungen zu bilden, bemerkenswerth ist.

Da die Nitrirung aromatischer Amine in Form ihrer Acetyl-, Benzoyl- etc. Derivate wenig glatt verläuft, ist es interessant, zu erfahren, dafs nach einem den Elberfelder Farbenfabriken[4]) ertheilten Patent die Benzylidenderivate der primären Basen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1606, 1610, 1611, 1614, 1619, 1623. — [2]) l. c. 27, (Ref.) 284. — [3]) l. c. 27, 3153. — [4]) l. c. 27, (Ref.) 222.

leicht, ohne Bildung von Harzen und Isomeren nach folgender Gleichung in Mononitroderivate übergeführt werden können:



$$C_6H_5N{=}CH \,.\, C_6H_5 + HONO_2 = NO_2 \,.\, C_6H_4NH_2 + C_6H_5COH.$$

Eine ganz vollständige Nitrirung der Phenylarsinsäure

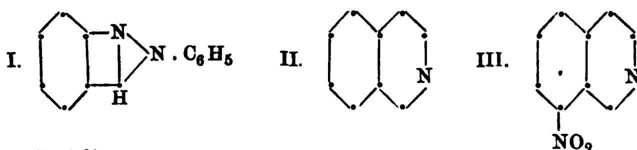


$$C_6H_5{-}As{\begin{matrix}\diagup OH\\ =O\\ \diagdown OH\end{matrix}} \quad \text{zu} \quad NO_2{-}C_6H_4{-}As{\begin{matrix}\diagup OH\\ =O\\ \diagdown OH\end{matrix}}$$

erzielten A. Michaelis und H. Lösner[1]) durch Verwendung der 100procentigen Salpetersäure von Valentiner u. Schwarz in Leipzig[2]).

Schliefslich sei noch die Nitrirung zweier stickstoffhaltiger Ringe erwähnt:

Phenylindazol (I)[3]) liefert zwei als α- und β-Derivate unterschiedene Mononitroproducte; Isochinolin (II) nach A. Claus und K. Hoffmann[4]) unter verschiedenen Versuchsbedingungen stets das sub III formulirte Mononitroproduct:



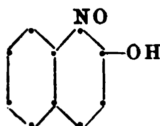
5. Sulfirung.

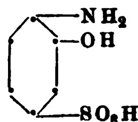
Ein Verfahren zur Darstellung von aromatischen Sulfosäuren bei Gegenwart von Thierkohle ist der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[5]) patentirt worden. Der Vortheil des Verfahrens besteht darin, dafs die Processe bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung stärkerer Säuren verlaufen. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dafs nach Giraud[6]) aus Holzkohle und Schwefelsäure Pyromellitsäure entsteht. Die Mellitsäure ist schon lange als Oxydationsproduct der Kohle bekannt[7]). Beide Säuren wurden, nebenbei bemerkt, neuerdings unter den bei der Rohrzuckerfabrikation auftretenden Zersetzungsproducten aufgefunden[8]).

M. Böniger[9]) erhielt 1.2-Amidonaphtolsulfosäure aus 1.2-Nitrosonaphtol durch Zersetzung der Natriumbisulfitverbindung mit Salzsäure, wobei die frei werdende schweflige Säure sulfurirend wirkt:

---

[1]) Ber d. d. chem. Ges. 27, 263. — [2]) D. R.-P. 63207. — [3]) C. Paal u. C. Lücker, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 48. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 253. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 686. — [6]) Bull. soc. chim. (3) 11, 389. — [7]) Vergl. die von E. O. v. Lippmann gegebene Literaturübersicht, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3408. — [8]) l. c. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 23; vergl. M. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 44, 513.

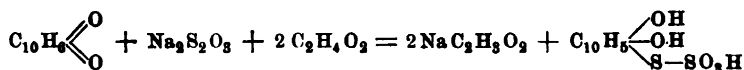




Beide o-Nitrosonaphtole dirigiren die Sulfogruppe in die 1-4-Stellung [1]).

Auf die Arbeiten von O. Dressel und R. Kothe [2]), die hauptsächlich ein Interesse für die Farbstofffabrikation haben, sei hier der Vollständigkeit hingewiesen. Sie betreffen verschiedene Naphtylaminsulfosäuren.

Wie oben erwähnt, können aus den Bisulfiten gewisser Naphtalinderivate Sulfosäuren erhalten werden; den Elberfelder Farbenfabriken [3]) ist nun neuerdings auch ein Verfahren patentirt worden, um Thiosulfosäuren zu erzeugen. Dasselbe besteht darin, dafs β-Naphtochinon, Natriumthiosulfat und Essigsäure zur Wechselwirkung gebracht werden:



$$C_{10}H_6\langle{}^{O}_{O} + Na_2S_2O_3 + 2\,C_2H_4O_2 = 2\,NaC_2H_3O_2 + C_{10}H_5\langle{}^{OH}_{OH}_{S-SO_3H}$$

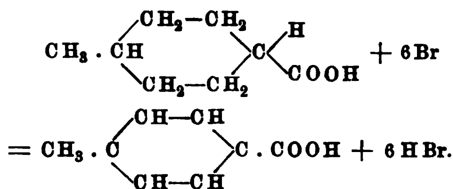
An der Stelle von Thiosulfaten können auch Lösungen von Schwefel in Sulfiten verwendet werden.

Oxydationen.

Die Dehydrogenisation hydrirter Benzolcarbonsäuren wird bekanntlich nach A. v. Baeyer [4]) bewirkt durch concentrirte Schwefelsäure, Manganhyperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure, alkalische Ferricyankaliumlösung, Addition von Brom nebst Abspaltung von Bromwasserstoff etc. Letztere Reaction liefert nun nach A. Einhorn und R. Willstätter [5]) auch bei Hexahydrokörpern, wo also primär Addition nicht stattfinden kann, befriedigende Resultate, wie sich am Beispiel der Hexahydro-p-toluylsäure constatiren liefs, die von Ferricyankalium nicht angegriffen wurde, bei der Behandlung mit Brom aber über 95 Proc. an reiner p-Toluylsäure lieferte:

---

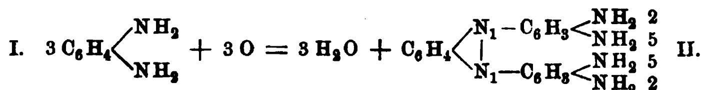
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 30. — [2]) l. c. 27, 1193, 2137; vergl. auch die Patente l. c. 27, (Ref.) 819, 820, siehe Cap. Theer- u. Farbenchemie. — [3]) l. c. 27, (Ref.) 57. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 269, 176. — [5]) l. c. 280, 88.



Im Folgenden soll, wie in den Vorjahren, eine Uebersicht über die charakteristischsten Wirkungsweisen der verschiedenen Oxydationsmittel gegeben werden.

1. Sauerstoff (Ozon).

Luft, rascher natürlich Sauerstoff, erzeugt mit einer wässerigen ammoniakalischen Lösung von p-Phenylendiamin (I) den Körper II[1]):



Ozonisirte Luft oxydirt Perchloräthylen zu Phosgen und Perchloracetylchlorid[2]):



2. Kaliumpermanganat.

Mit der Oxydation normaler fetter Säuren hat sich neuerdings R. Margulies[3]) beschäftigt und aus

Essigsäure:	Kohlensäure und Oxalsäure,
Propionsäure:	Essigsäure bezw. Oxalsäure,
Buttersäure:	Essigsäure und Oxalsäure,
Heptylsäure:	Essigsäure und Oxalsäure, sowie Ameisensäure

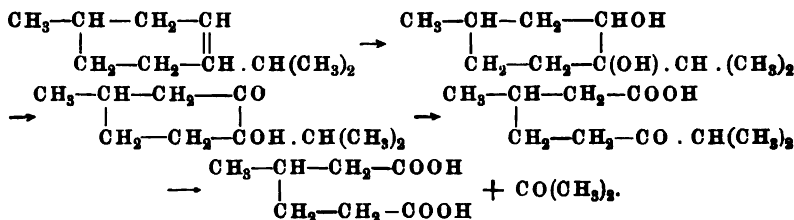
erhalten. Von wesentlichem Einflusse ist es hierbei, ob die Oxydation in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird.

Die Oxydation der Zucker- und Schleimsäure, welche E. Fischer und A. W. Crofsley[4]) genau studirt haben, ist namentlich von stereochemischer Bedeutung. Wir haben dieselbe bereits oben[5]) erwähnt.

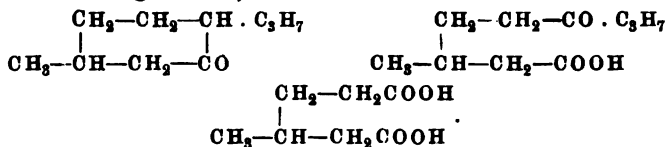
Aus den Studien G. Wagner's[6]) über die Oxydation cyklischer Verbindungen wollen wir hervorheben, dafs der Verlauf beim Menthen durch folgende Formeln illustrirt wird:

---

1) E. Bandrowski, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 480. — 2) A. Besson, Compt. rend. 118, 1347. — 3) Monatshefte f. Chem. 15, 273. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 394. — 5) Siehe S. 157. — 6) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1636, 2270.



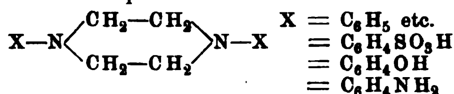
Menthon liefert β-Methyladipinsäure[1]) (analog wie Semmler beim Menthol gefunden):



Die seither nur durch Luftwirkung erzeugte Verwandlung der Harnsäure in ihr erstes Oxydationsproduct: die Uroxonsäure, kann nach E. E. Sundvik[2]) auch durch verdünnte Chamäleonlösung bewirkt werden.

3. Chromsäure.

Die aromatischen Piperazine:



werden beim Behandeln mit Natriumbichromat so zersetzt, dafs X durch Wasserstoff substituirt wird[3]).

4. Schwefelsäure (Ueberschwefelsäure).

A. Töhl[4]) wies nach, dafs Thiophen, welches bekanntlich im reinen Zustande nicht sulfurirt wird, durch Schwefelsäure zu Dithienyl oxydirt wird:



$$2\,C_4H_4S + O = H_2O + C_4H_3S{-}C_4H_3S.$$

Silbersulfat[5]) ist das einzig wirklich brauchbare Mittel, um Dihydromethylskatol (bezw. Dihydroskatol) seiner beiden Wasserstoffatome zu berauben. Dasselbe zersetzt sich in folgender Weise:

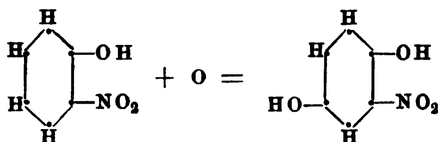


$$Ag_2SO_4 = Ag_2 + SO_2 + O_2.$$

Mittelst überschwefelsauren Ammons oxydirte K. Elbs[6]) o-Nitrophenol zu Nitrohydrochinon:

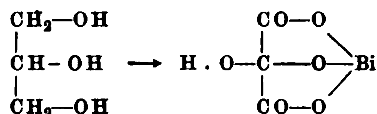
---

[1]) O. Manasse u. H. Rupe, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1818. — [2]) l. c. 27, Ref. 887. — [3]) Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) Berlin; D. R.-P. 71576; Ber. d. d. chem. Ges. 27 (Ref.), 96. — [4]) l. c. 27, 665. — [5]) M. Kann und J. Tafel, l. c. 27, 826. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 179.



5. Salpetersäure.

Mesoxalsaures Wismuth entsteht nach H. Causse[1]) aus Glycerin, Salpetersäure, Kalisalpeter und Wismuthsubnitrat:



Die Studien[2]) über die Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure ergaben für das Aceton folgende Hauptphasen:

I. $CH_3 . CO . CH_3 + HNO_2 = CH_3 . CO . CH:NOH + H_2O$;

II. a) $CH_3 . CO . CH:NOH + HNO_3 = CH_3.CO.CNO_2:NOH + H_2O$;

b) $CH_3 . CO . CH:NOH + 3HNO_3 + H_2O = 4HNO_2 + H . COOH + CH_3 . COOH$;

c) $CH_3 . CO . CH:NOH + 4HNO_3 = 5HNO_2 + CO_2 + CH_3 . COOH$;

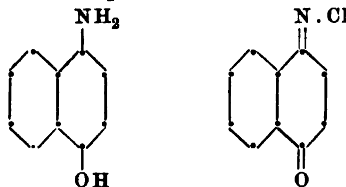
III. a) $CH_3 . CO . CNO_2:NOH + 2HNO_3 + 2H_2O = 4HNO_2 + H . COOH + CH_3 . COOH$;

b) $CH_3 . CO . CNO_2:NOH + 3HNO_3 + H_2O = 5HNO_2 + CO_2 + CH_3 . COOH$.

Methyläthylketon lieferte neben Gasen: Essigsäure, Aethylnitrolsäure, Dinitroäthan, etwas Ameisensäure, sehr wenig Ammoniak und Blausäure.

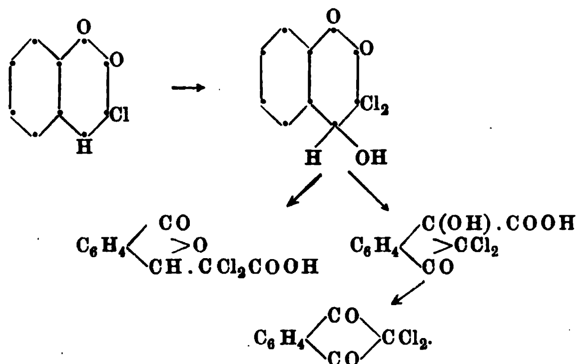
6. Chorkalk und Phosphorpentachlorid.

Diese beiden Agentien liefern neben oxydirten gleichzeitig gechlorte Producte. So geht z. B. 1.4-Amidonaphtol, mit Chlorkalk behandelt, in 1.4-Naphtochinonchlorimid über[3])

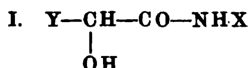


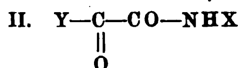
[1]) Compt. rend. 119, 228. — [2]) R. Behrend, Schmitz, Tryller, Liebig's Ann. d. Chem. 277, 310; 283, 209. — [3]) P. Friedländer und O. Reinhard, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 239.

und in zahlreichen Fällen hat Th. Zincke[1]) durch Chlorkalk Chlorketocyklohexanderivate weiter zersetzt, wobei immer Sauerstoff und Chlor in derselben Molekel vorhanden waren. So wird beispielsweise das Chlor-β-naphtochinon folgendermafsen gespalten:



Die Verwendung des Phosphorpentachlorids als Oxydationsmittel[2]) hat sich bei einer gröfseren Anzahl von Verbindungen des Typus I:





bewährt, indem so Brenztraubensäureabkömmlinge (II)[3]) entstanden, die seither nur schwierig zugänglich waren. Die gleichzeitige chlorirende Wirkung des Chlorphosphors stört hier nicht, da die Chlorproducte leicht von den chlorfreien Körpern getrennt werden können.

7. Elektrolyse.

Von der immer häufiger werdenden Anwendung des Stromes zu Umsetzungen organischer Verbindungen erwähnen wir, als an diese Stelle gehörig, folgende Beobachtungen.

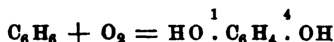
Nach N. N. McCoy[4]) wird Glycerin in verdünnter Lösung durch einen schwachen Strom (0,2 bis 0,3 Ampère) zu Glyceral, dessen Polymerisationsproducte und zu Säuren oxydirt, unter denen inactive Glycerinsäure auftritt.

---

[1]) Vergl. die neuen Mittheil., Ber. d. d. chem. Ges.. 27, 563, 733. — [2]) C. A. Bischoff und P. Walden, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 74 ff. — [3]) Vergl. Jahrb. 1893, 3, 147. — [4]) Americ. Chem. Journ. 16, 656.

Aus einer Arbeit von W. v. Miller und J. Hofer[1]): „Ueber die Elektrolyse einiger substituirter organischer Säuren" ist ersichtlich, dafs alle α-Oxysäuren zu Aldehyden bezw. Ketonen oxydirt werden. Theilweise ist dies auch bei β-Oxysäuren der Fall.

Endlich haben L. Gattermann und F. Friedrichs[2]) nachgewiesen, dafs bei der Elektrolyse von Benzol Hydrochinon entsteht:



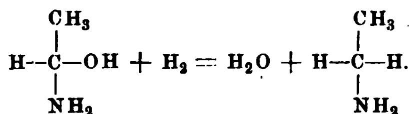
$$C_6H_6 + O_2 = HO\overset{1}{.}C_6H_4\overset{4}{.}OH$$

und dafs das sogenannte Isobenzolglycol, $C_6H_6(OH)_2$, Renard's[3]), welches bei der genannten Reaction entstehen soll, eben nichts anderes als Hydrochinon ist.

Reductionen.

Da wir die Addition von Wasserstoff an die Gruppen C=C, C=O und C=N schon oben[4]) besprochen haben, so erübrigt es nur noch, die Herausnahme von Sauerstoff oder den Ersatz desselben durch Wasserstoff in diesem Capitel zu behandeln.

Die Hydroxylgruppe der Aldehydammoniake kann bei der Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure durch Wasserstoff ersetzt werden.



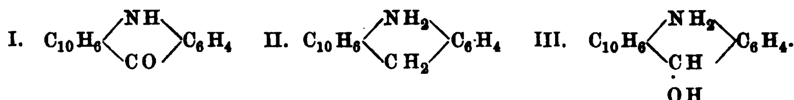
$$H-\underset{NH_2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH + H_2 = H_2O + H-\underset{NH_2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H.$$

Man kann zur Erzeugung der Aminbasen der Fettreihe auch Gemische von Aldehyden mit Ammoniak, zur Darstellung von Methylamin statt Formaldehydammoniak Hexamethylenamin verwenden[5]).

Die Verwandlung der Gruppe CO in CH_2 hat M. Schöpff beim Phenonaphtacridin[6]) (I) durch Destilliren mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome bewirkt. Dabei entsteht das Dihydrophenonaphtacridin (II). Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig aber entstand neben wenig Dihydroproduct das Oxydihydrophenaphtacridin (III):

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 461. — [2]) l. c. **27**, 1942. — [3]) Compt. rend. **91**, 175. — [4]) s. S. 181. — [5]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning; D. R.-P. 73812; Ber. d. d. chem. Ges. **27**, Ref. 437. — [6]) l. c. **26**, 2594; **27**, 2841.

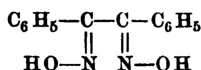


Die Reduction der Isonitrosogruppe C=N—OH ist mehrfach erzielt worden.

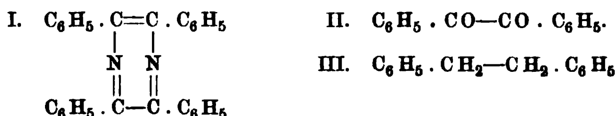
G. Ponzio[1]) hat mittelst Natriumamalgam und Eisessig das Methylnonylketoxim in Isoundecylamin übergeführt:



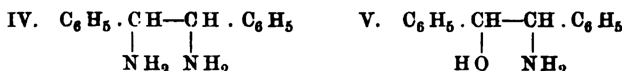
F. Feist[2]) reducirte aufs Neue das Benzildioxim (Schmelzpunkt 206 bis 207°):



Aus diesem hatten schon K. Auwers und V. Meyer[3]) Tetraphenylpyrazin (I), Benzil (II) und Dibenzyl [?] (III) erhalten, und zwar bei der Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge:



Nach Goldschmidt und Polonowska[4]) war in essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam neben dem Tetraphenylpyrazin eine andere Substanz entstanden, die diese Autoren für Diphenyläthylendiamin (IV) hielten, die aber F. Feist nunmehr als Diphenyloxyäthylamin (V) erkannte:

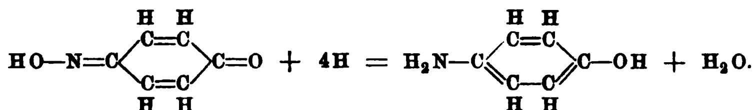


Zur Erzeugung des Diamins (IV) ist es am vortheilhaftesten, die Reduction in absolut äthylalkoholischer Lösung durch Natrium vorzunehmen: Amyl- oder Octylalkohol wirken weniger günstig.

Die Reduction der einem Ringgliede angehörigen Isonitrosogruppe wird durch schweflige Säure bewirkt, so bei den Phenolen bezw. Naphtolen[5]):

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24 (2), 277. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 213. — [3]) l. c. 21, 3525. — [4]) l. c. 21, 489. — [5]) M. Böniger, l. c. 27, 23; J. R. Geigy u. Co., D. R.-P. 71368; l. c. 27, Ref. 58.

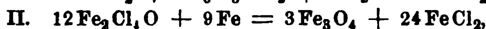


Schliefslich seien noch einige bemerkenswerthe Beobachtungen über die Reduction der Nitrogruppe angeführt.

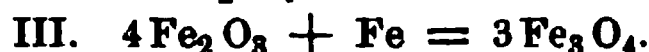
Den Procefs der technischen Anilinbildung hat neuerdings A. Wohl[1]) in Ergänzung der Witt'schen Auffassung (I. II) dahin aufgeklärt, dafs der geringe Salzsäureverbrauch bei der Reduction des Nitrobenzols mit Eisen und Salzsäure durch folgende Gleichung (III) verständlich wird:



I. $24 FeCl_2 + 4 C_6H_5NO_2 + 4 H_2O = 12 Fe_2Cl_4O + 4 C_6H_5NH_2$,



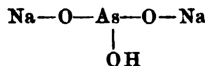
II. $12 Fe_2Cl_4O + 9 Fe = 3 Fe_3O_4 + 24 FeCl_2$,



III. $4 Fe_2O_3 + Fe = 3 Fe_3O_4$.

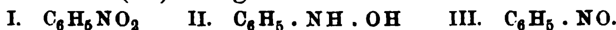
Der letzte Procefs tritt ein, wenn frisch gefälltes Eisenhydroxyd bei Gegenwart von Eisen mit Eisenchlorür zusammenkommt.

H. Lösner[2]) versuchte verschiedene Reductionsmittel, darunter die arsenige, phosphorige Säure und deren Salze. Dabei ergab es sich, dafs Nitrobenzol und Nitrobenzoësäure nur von den Arseniten reducirt wurde. Beim Nitrobenzol entsteht in stark alkalischer Lösung (neben Anilin) als Hauptproduct: Azoxybenzol. Letzteres wird ausschliefslich gebildet, wenn man ein Salz des Typus



verwendet. m- und p-Nitrobenzoësäure, sowie m-Nitrobenzolsulfosäure werden glatt zu den Azoxysäuren reducirt; p-Nitrotoluol liefert hauptsächlich p-Toluidin. Orthonitroverbindungen reagiren mit arsenigsauren Alkalien überhaupt nicht. So können diese mit Leichtigkeit rein dargestellt werden.

Subtilere Reductionen hat E. Bamberger[3]) studirt. Er erhielt aus Nitrobenzol (I) durch Zinkstaub und Wasser Phenylhydroxylamin (II), welches leicht durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel in das seither so schwer zugängliche Nitrosobenzol (III) übergeführt werden konnte:



I. $C_6H_5NO_2$ II. $C_6H_5 . NH . OH$ III. $C_6H_5 . NO$.

Der gleiche Autor[4]) hat auch das Phenylnitramin (IV) in Phenylhydrazin (V) verwandelt, und zwar durch Natriumamalgam bei niederen Temperaturen:



IV. $C_6H_5 . NH . NO_2$ V. $C_6H_5NH . NH_2$.

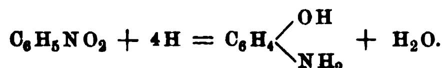
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1815; vergl. auch das Cap. Theer- u. Farbenchemie. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 563. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1349. — [4]) l. c. 27, 359.

Ueber die **elektrolytische** Reduction der aromatischen Nitrokörper hat L. Gattermann[1]) weitere Mittheilungen folgen lassen. Er hat nunmehr die betreffende Reaction in 40 Fällen mit Erfolg durchgeführt. Zur Abscheidung der Reactionsproducte aus der schwefelsauren Lösung dienen fünf Methoden:

1. Das auskrystallisirte Sulfat wird direct abgesogen (Nitrobenzol).
2. Die Ausscheidung wird durch Eiszusatz herbeigeführt (o- und m-Nitrobenzoësäure).
3. Es mufs mit dem zwei- bis vierfachen Volumen Wasser (oder Eis) verdünnt werden (p-Nitroluol, o-Nitrochinolin).
4. Es wird mit Soda (Bicarbonat) neutralisirt, eventuell dann ausgeäthert (Bromnitrobenzol).
5. Die Schwefelsäure wird durch Calcium-, Baryum- oder am zweckmäfsigsten durch Bleicarbonat ausgefällt (n-Nitrodimethylanilin).

Bei diesen Reactionen erhält man aus den Nitrokörpern bekanntlich Amidophenolderivate:



$$C_6H_5NO_2 + 4H = C_6H_4\langle{}^{OH}_{NH_2} + H_2O.$$

Ein den Elberfelder Farbenfabriken[2]) ertheiltes Patent giebt hierfür folgende Vorschrift:

Man löst den Nitrokohlenwasserstoff in concentrirter Schwefelsäure und füllt diese Lösung in die Zelle, in welche der negative Pol eintaucht; die Zellen stehen in einem Gefäfs, welches mit 75- bis 90proc. Lösung gefüllt ist, und in welchem der positive Pol sich befindet. Die Stromspannung beträgt 4 bis 6 Volt, die Stromstärke 1 bis 3 Ampère.

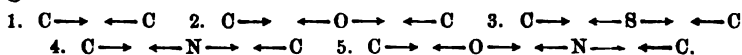
Verschiedene Versuche, den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff oder Sauerstoff auf organische Körper wirken zu lassen, sind von A. Voigt[3]) angestellt worden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1927; vergl. Jahrb. 1893, S. 175. — [2]) D. R.-P. 75260, 75261, 77521; Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 821; Elektrotechn. Zeitschr. 1894, S. 93 ff., 229. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 107.

Verkettungen.

Das folgende Capitel ist in diesem Jahre gegenüber den Vorjahren etwas erweitert worden, so dafs hier auch Reactionen mit aufgeführt sind, die man zu den Additionen oder Substitutionen rechnen kann. Der Grund für die angedeutete Erweiterung gerade dieses Abschnittes liegt in dem Wunsche, eine vergleichende Zusammenstellung aller jener Verkettungsreactionen geben zu können, bei welchen zwei kohlenstoffhaltige Glieder, sei es direct oder durch ein fremdes Atom, mit einander verbunden werden. Demnach soll die diesjährige Uebersicht folgendermafsen gegliedert werrden:

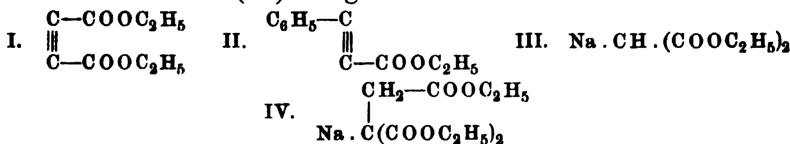

1. C⟶ ⟵C 2. C⟶ ⟵O⟶ ⟵C 3. C⟶ ⟵S⟶ ⟵C
4. C⟶ ⟵N⟶ ⟵C 5. C⟶ ⟵O⟶ ⟵N⟶ ⟵C.

Nach der in neuester Zeit eingeschlagenen Forschungsrichtung besteht die Hoffnung, bald nähere Einsicht in die Rolle zu gewinnen, welche die an der Verkettung selbst nicht betheiligten Molekularbestandtheile spielen (v. Baeyer's „Fernwirkung") und vielleicht auch darüber, welche kohlenstoffhaltigen Gruppen durch die anderen Elemente O, S, N etc. überhaupt leicht zu verketten sind. Das „seltsame Gesetz"[1]) der Veresterung aromatischer Säuren (s. u.) ist meines Erachtens nur einer der vielen Specialfälle der „Grenze allgemeiner Reactionen"[2]). Wir beginnen mit der directen Verkettung von Kohlenstoffatomen.

1. C⟶ ⟵C.

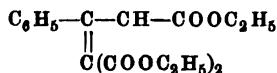
a) Additionen an die Gruppen C=C und C≡C.

Dafs Aether ungesättigter Säuren sich an Natriummalon- bezw. -acetessigester und ähnliche Verbindungen zu addiren vermögen, ist schon mehrfach beobachtet worden[3]). A. Michael[4]) hat nun nachgewiesen, dafs sich u. A. Acetylendicarbonsäureester (I), Phenylpropiolsäureester (II) an Natriummalon- (III) bezw. Natriumäthenyltricarbonsäureester (IV) anlagern:


I. $C(COOC_2H_5) \equiv C(COOC_2H_5)$ II. $C_6H_5—C \equiv C—COOC_2H_5$ III. $Na.CH.(COOC_2H_5)_2$

IV. $CH_2—COOC_2H_5$ | $Na.C(COOC_2H_5)_2$

z. B. entsteht aus II und III:

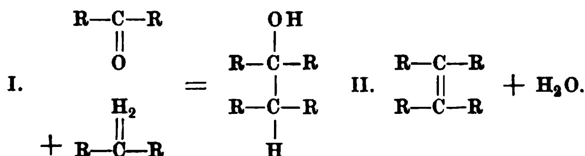

$C_6H_5—C(=C(COOC_2H_5)_2)—CH—COOC_2H_5$

[1]) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 510. — [2]) C. A. Bischoff, Handbuch d. Stereochemie, S. 817. — [3]) Vergl. dieses Jahrb. 1891, **1**, 220; 1892, **2**, 150; 1893, **3**, 160. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. **49**, 20.

Für die Verkettung stellt A. Michael folgende Verallgemeinerung auf: Ungesättigte Körper von der Constitution $\dot{R}—\dot{C}H—CH—X$ oder $R—\ddot{C}—\ddot{C}—X$, worin R irgend ein positiv oder negativ organisches Radical und X ein stark negatives Radical bedeutet, vermögen sich in der Art mit Natriummalon- und -acetessigäther, sowie Derivaten derselben und verwandter Körper zu vereinigen, daſs Natrium an den nach dem „positiv-negativen Gesetz" negativen ungesättigten Kohlenstoff (oder vielmehr an Sauerstoff) und der Rest der Verbindung unter Kohlenstoffbindung an den relativ positiven, ungesättigten Kohlenstoff sich anlagert.

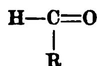
b) Additionen an die Gruppe C=O.

Bei den dem folgenden Schema (I) entsprechenden Reactionen findet häufig ein Zerfall der Endproducte in Wasser und eine ungesättigte Verbindung (II) statt:



Hierauf läſst sich indeſs eine systematische Anordnung des hier zu betrachtenden Stoffes nicht gründen, da die Beständigkeit der hydroxylhaltigen ersten Additionsproducte eben nur eine relative, von den Versuchsbedingungen abhängige ist. Wir wollen daher die Reactionen in der Reihenfolge besprechen, daſs wir Aldehyde, sodann Ketone und Säuren bezw. Esterderivate derselben auf einander folgen lassen.

α) Aldehyde.



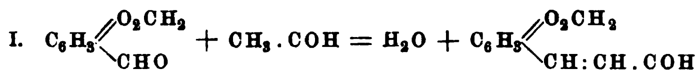
Die Ueberführung des Acetaldehyds in Aldol bezw. Crotonaldehyd:



$$CH_3.HCO + CH_3.COH = CH_3.CH(OH).CH_2.COH = H_2O + CH_3.CH:CH.COH$$

haben neuerdings A. Ladenburg und M. Scholtz[1]) auf die Combination von Acetaldehyd mit Piperonal (I) ausgedehnt und so schrittweise das Piperonylacroleïn (II) dargestellt und dieses zu Piperinsäure (III) condensirt. Damit ist die vollständige Synthese des Piperins erreicht, welches nach früheren Beobachtungen aus Piperidin und Piperinsäurechlorid[2]) entsteht:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2958. — [2]) Rügheimer, l. c. 15, 1390.







Bekanntlich reagiren mit Aldehyden auch Methylgruppen, die einem Ringe angehören. So ist u. A. von Ph. Mettner[1]) aus Formaldehyd und Chinaldin das Chinaldinalkin (I) und daraus das Vinylchinolin (II) dargestellt worden:



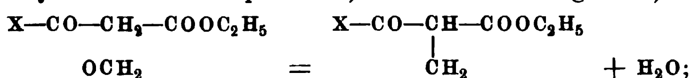
H. Dubke[2]) hat Benzaldehyd mit s-Trimethylpyridin zu α'-γ-Dimethyl-α-stilbazol:



verkettet. S. Dzierzgowsky[3]) o- und p-Oxybenzaldehyd mit Chinaldin zu den betreffenden Aethylenchinolinen condensirt:



Die Condensationsfähigkeit der Methylengruppe mit Aldehyden trat wiederum hervor bei der Combination von Formaldehyd mit Malonester[4]) (unter Mitwirkung geringer Mengen Diäthylamin oder Piperidin) und mit Acetessigester[5]):

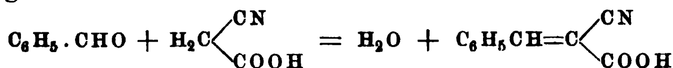




ferner bei der Umsetzung von Propionaldehyd und Malonsäure[6]). Hierbei entstehen unter Austritt von Kohlensäure und Wasser α-β- und β-γ-Pentensäuren:



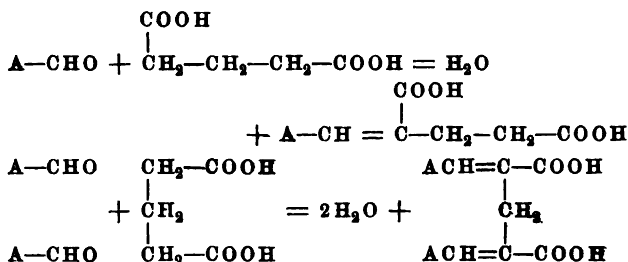
Verschiedene Aldehyde hat ferner E. Fiquet[7]) mit Cyanessigsäure condensirt:



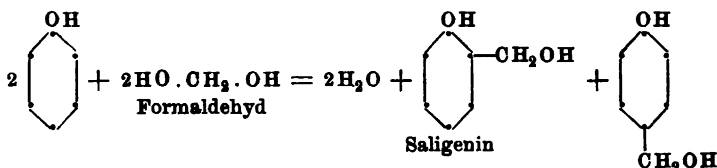
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2689. — [2]) l. c. 27, 80. — [3]) l. c. 27, 1979. — [4]) E. Knövenagel, l. c. 27, 2345. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 281, 94; vergl. D. R.-P. 74885; Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 687. — [6]) R. Fittig u. J. E. Mackenzie, Liebig's Ann. d. Chem. 283, 82; vergl. Komnenos, l. c. 218, 166. — [7]) Ann. Chim. Phys. [6] 29, 433.

und R. Fittig[1]) berichtet über die Condensation von Aldehyden mit Glutarsäure. Je nach der angewandten Methode spielen sich folgende Reactionen (in procentisch überhaupt sehr geringer Ausbeute) ab: [A = Alkyle]



Bei der Reaction der Methingruppe hat man bisher die Additionsproducte nicht zu fassen vermocht, sondern nur die Endproducte, die unter Wasseraustritt, also durch Substitution entstehen. Als neuere Beispiele seien erwähnt: Synthesen aromatischer Oxyalkohole von O. Manasse[2]):



Mit β-Naphtol reagirt Formaldehyd nur so, dafs p-Dioxydinaphtylmethan entsteht:



$$2C_{10}H_7OH + (HO)_2.CH_2 = 2H_2O + HO.C_{10}H_6.CH_2.C_{10}H_6.OH.$$

Die Bildung von Derivaten des Diphenylmethans mittelst Formaldehyd:



$$C_6H_6 + HO.CH_2.OH + C_6H_6 = 2H_2O + C_6H_5—CH_2—C_6H_5$$

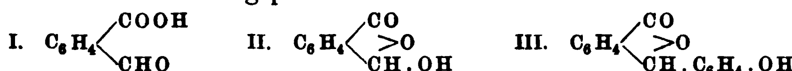
ist schon früher mehrfach Gegenstand von Patentirungen[3]) gewesen und neuerdings von M. Schöpff[4]) in Bezug auf die Nitrokörper weiter studirt worden.

Ehe wir die Aldehyde verlassen, sei noch die Arbeit von A. Bistrzycki und G. J. Oehlert[5]) erwähnt. Die Genannten versuchten Phtalaldehydsäure mit Phenolen zu condensiren. Je nach der Concentration der als Condensationsmittel verwendeten Schwefelsäure entstehen gefärbte oder farblose Verbindungen.

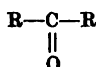
---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 282, 334. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2409. — [3]) l. c. 27, 2323, Ref. 226. — [4]) l. c. 27, 2321; vergl. hierzu H. Weil, l. c., S. 3314. — [5]) l. c. 27, 2632.

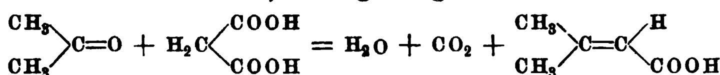
Nach der Aufklärung der Constitution der letzteren scheint es höchst wahrscheinlich, dafs die Phtalaldehydsäure bei der Condensation nicht in der Form I, sondern in der desmotropen Form II reagirt, denn das Einwirkungsproduct von Phenol hat die Constitution III.



β) Ketone.

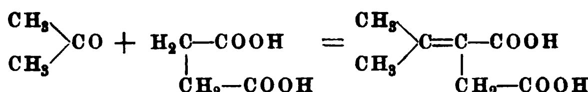


Die Reaction zwischen Malonsäure und fetten Ketonen führt nach W. Massot[1]) zu ungesättigten Säuren:

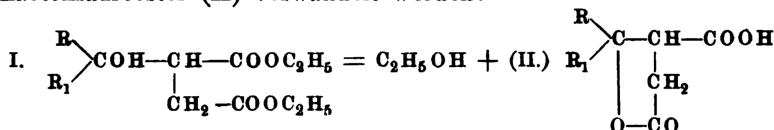


Daneben treten je nach der Natur des angewandten Ketons andere Körper auf, deren Constitution noch nicht völlig aufgeklärt ist.

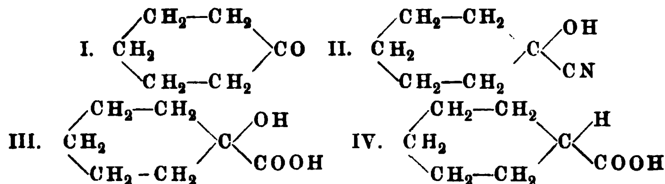
Auch mit Bernsteinsäure bezw. deren Ester vermögen sich Ketone zu condensiren. So erhielt H. Stobbe[2]) Säuren des Typus:



Das intermediär auftretende Product (I) kann auch in einen Lactonsäureester (II) verwandelt werden:



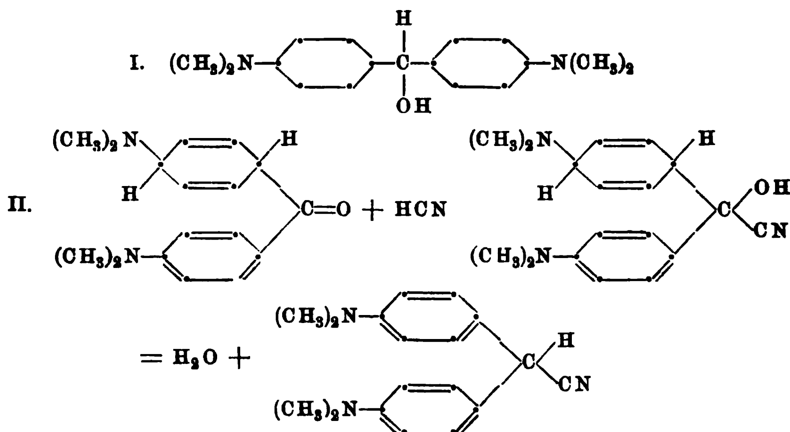
Kohlenstoffverkettungen sind ferner häufig erzielt worden durch die Addition von Blausäure an die Gruppe CO. So hat neuerdings H. Bucherer[3]) das Cyklohexanon (I) in das Oxynitril (II), dieses in die Oxysäure (III) und endlich letztere in die Hexahydrobenzoësäure (IV) verwandelt:



---

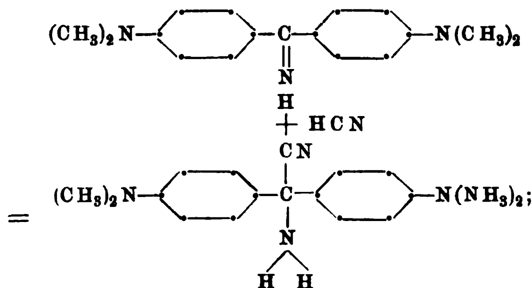
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1225, 1574. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 282, 280. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1230.

Für die Umsetzung der Blausäure mit dem Tetramethylamidobenzhydrol (I)[1]) wird von H. Weil[2]) die Möglichkeit discutirt, dafs das Hydrol in der Ketonform (II) addirend reagire:

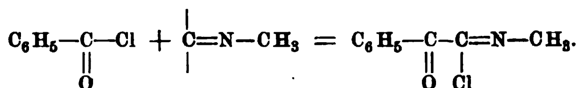


c) Addition an die Gruppe C=N.

Eine solche erscheint durch K. Albrecht[3]) erreicht, welcher Blausäure mit Auramin in Reaction brachte:



ferner kann hierher gerechnet werden die Addition von Säurechloriden an Isonitrile, für welche J. U. Nef[4]) neue Beispiele erbracht hat:



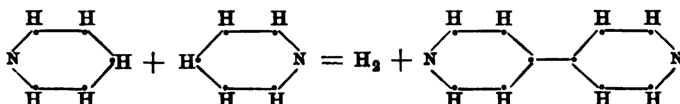
---

[1]) D. R.-P. 75334. Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 825. — [2]) l. c. 27, 1407 (vergl. Theer- und Farbenchemie). — [3]) l. c. 27, 3294. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 280. 923.

d) Substitutionen.

α) Austritt von Wasserstoff.

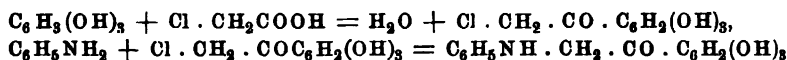
Durch Natriummetall werden bekanntlich Pyridinkörper in Derivate der Dipyridylbase übergeführt. C. Stöhr und M. Wagner [1]) haben nun nachgewiesen, dafs der von der Verkettungsstelle (sowohl beim *α*-, als *β*-Methylpyridin ist dies die *γ*-Stelle) verdrängte Wasserstoff:



nicht frei wird, sondern eine partielle Hydrirung der Basen veranlafst.

β) Austritt von Wasser.

Aufser den oben unter **b)** beschriebenen Fällen, in welchen man zunächst eine Addition an die Gruppe CO anzunehmen hat, existiren auch Reactionen, bei denen durch wasserabspaltende Mittel (wie z. B. Chlorzink, Phosphoroxychlorid) sich Säuren unter Verlust ihrer Hydroxylgruppe zur Kohlenstoffsynthese verwerthen lassen. So liefs sich die Firma F. v. Heyden Nachfolger [2]) die Synthesen von Halogen- und Amidoacetophenonderivaten patentiren, welche in folgenden Gleichungen zum Ausdruck kamen:



$$C_6H_3(OH)_3 + Cl\,.\,CH_2COOH = H_2O + Cl\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_6H_2(OH)_3,$$
$$C_6H_5NH_2 + Cl\,.\,CH_2\,.\,COC_6H_2(OH)_3 = C_6H_5NH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_6H_2(OH)_3$$

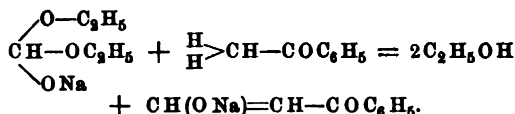
Die Verkettung von halogenisirten Fettsäuren mit Benzolkohlenstoffatomen war schon in mehreren Fällen durch Dzierzgowski früher erreicht worden [3]).

γ) Austritt von Alkohol (oder Natriumäthylat).

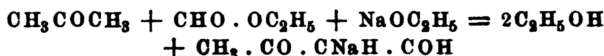
Derselbe wird meist durch Natrium bewirkt, wie in der typischen Acetessigestersynthese. Von neuerdings beobachteten Reactionen dieser Kategorie seien zuerst erwähnt: die Synthesen von Oxymethylenverbindungen [4]). Als solche werden Körper bezeichnet, denen die Gruppe HO—CH= angehört. Zur Entstehung dieser Verbindungen ist es erforderlich, dafs bei der Verkettung zwei Molekeln Alkohol austreten können [5]):

---

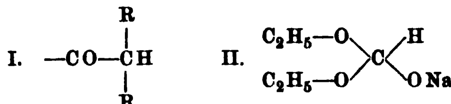
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 1. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 54. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 155, 275. — [4]) L. Claisen, Liebig's Ann. d. Chem. 281, 306. — [5]) Vergl. hierzu C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 292.



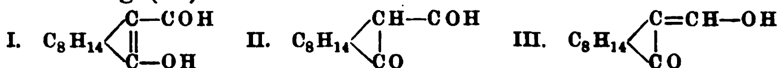
Hieraus ist ersichtlich, dafs Ameisenäther, der mit Aceton, Acetophenon zu Formylaceton, Formylacetophenon reagirt:



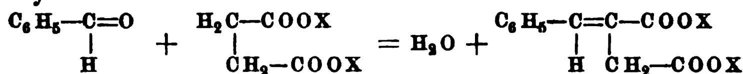
mit Körpern des Typus I



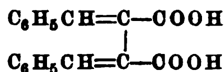
nicht zu reagiren vermag, weil eben zwischen I und II der Austritt von zwei Molekeln Alkohol nicht mehr möglich ist. D. W. Bischop, L. Claisen und W. Sinclair[1]) erbrachten den Beweis, dafs die als Campheraldehyd (I) oder auch als Formylcampher (II) bezeichnete Substanz eine solche Oxymethylenverbindung (III) ist:



Die Verkettung von Benzaldehyd mit Bernsteinsäureester haben H. Stobbe und E. Klöppel[2]) studirt. Sie erhielten Phenylitaconsäure:

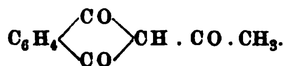


und eine complicirter zusammengesetzte Säure, die möglicherweise die Formel:



besitzt.

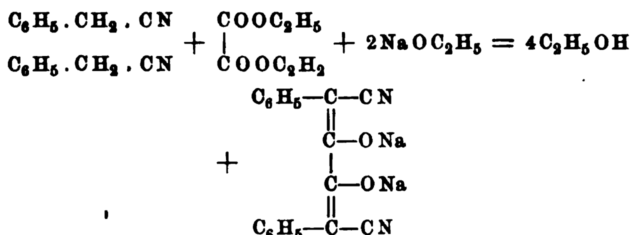
Aus Phtalsäureester und Aceton gewann E. Schwerin[3]) das Acetyl-α-γ-diketohydrinden:



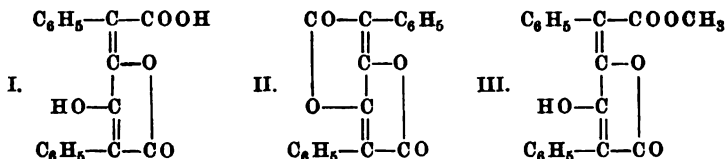
Aus Oxalester und Benzylcyanür stellte J. Volhard[4]) das Dinitril der Diphenylketipinsäure dar:

---

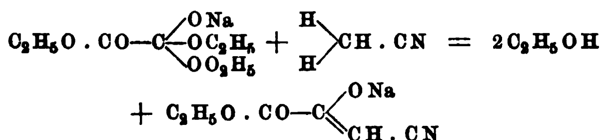
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8. 314. — [2]) l. c. 27, 2405. — [3]) l. c. 27, 104. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 282, 4.



Der letztere Körper liefert beim Erhitzen mit Säuren Pulvinsäure (I) bezw. deren Dilacton (II). Hierdurch wurde die Synthese der Vulpinsäure (III), die bekanntlich der Flechte Cetraria vulpina entstammt, ermöglicht:

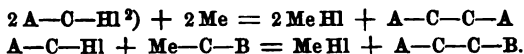


Die Condensation von Nitrilen mit Estern ist von H. Fleischhauer[1]) mittelst Natriumäthylat erreicht worden. So liefern Acetonitril und Oxalester: Natriumcyanbrenztraubensäureester:



δ) Salzbildung.

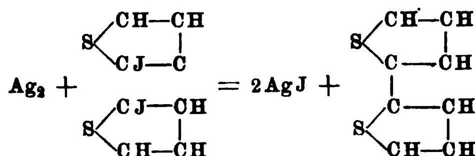
Wohl die am meisten variirten synthetischen Methoden gehören hierher:



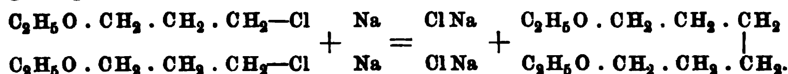
Als Illustration zu der ersten Gleichung sei aus dem abgelaufenen Jahre erwähnt, dafs die Verkettung des α-Brom- oder α-Jodthiophens zu Dithienyl [3]) weder mittelst Natrium in ätherischer Lösung, noch durch Zinkstaub oder durch Silber (mittelst Eisensulfats reducirt) gelingt, dafs aber Silber, welches durch alkalische Traubenzuckerlösung reducirt war, mit α-Jodthiophen im Sinne der folgenden Gleichung reagirte:

---

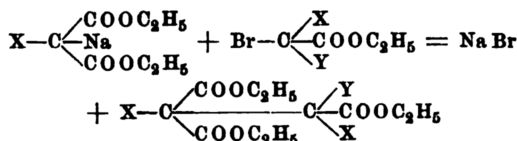
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 335. — [2]) Hl = Halogen. — [3]) O. Eberhard, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2919.



W. H. Perkin[1]) ist die Verkettung des Chlorpropyläthyläthers zu Hexamethylenglycoläther mittelst Natrium (oder Kalium) gelungen:

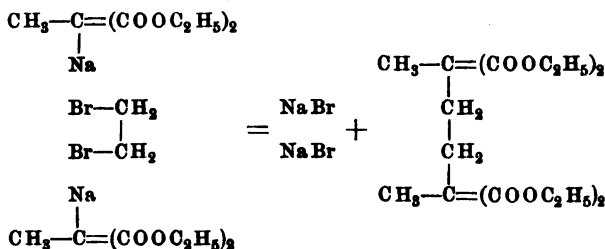


Anomalien treten auf bei Verkettungen, die nach dem Schema[2])



verlaufen sollten. Auf diese soll erst im nächsten Jahre eingegangen werden, da sich unterdessen sehr viel neues Material angesammelt hat, durch welches der Einflufs der Alkylgruppen immer deutlicher wird.

Auch bei der Umsetzung von Na-Malonsäureestern mit Di- und Tetrahalogenverbindungen finden Anomalien statt[3]). Hierbei spielen die Lösungsmittel eine hervorragende Rolle, wie z. B. J. Kitzing[4]) gelegentlich der nach folgender Gleichung erwarteten Synthese



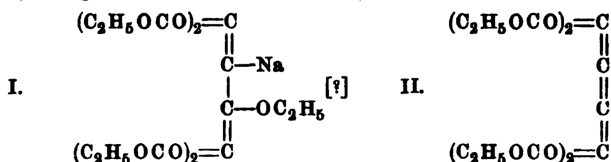
beobachten konnte. Die Verkettungsschwierigkeit wird hier erst in Toluollösung überwunden, was eine vollständige Analogie mit der von mir früher beobachteten Umsetzung des α-Bromisobuttersäureesters mit Natriumalkylmalonester darstellt[5]). Hier wie dort

---

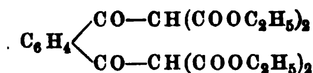
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 216. — [2]) C. A. Bischoff und P. Walden, l. c. 27, 1491. — [3]) l. c., S. 1493. — [4]) l. c., S. 1578. — [5]) C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 774.

zeigten sich die Collisionen der Methylgruppen und Carboxylgruppen.

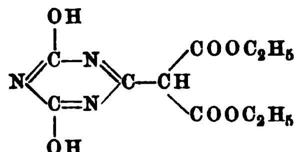
Während ich die Angaben Chabrié's[1]) über die Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Mononatriummalonester nicht bestätigen konnte (die Reaction verläuft complicirt), reagirt Dinatriummalonester mit dem genannten Chlorid so, daſs aus der intermediär gebildeten Natriumverbindung (I) der vierbasische Ester (II) dargestellt werden konnte[2]):



Terephtalylchlorid liefert nach H. Ingle[3]) das normale Product:



Cyanurchlorid nach W. Kolb[4]) einen Ester, aus dem der Dioxycyanurmalonsäureester

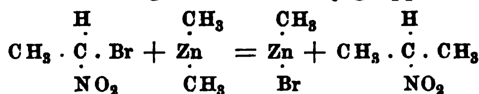


isolirt werden konnte.

Ueber die bei **Acetessigester**synthesen auftretenden Anomalien wollen wir auch im nächsten Jahre ausführlicher berichten.

Bewad[5]) untersuchte die Umsetzung von **zink**organischen Verbindungen mit Halogennitroverbindungen. Dabei finden drei Reactionen statt:

1. Ersatz des Halogens durch Alkylgruppen:



2. Durch Wasserstoff;
3. Theils durch diesen, theils durch jene.

Die Salzbildung oder richtiger ausgedrückt „Regeneration" spielt endlich bei den Synthesen mittelst **Aluminiumchlorid**

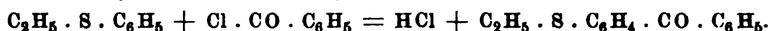
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 19; vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1493. — [2]) N. Zelinsky und A. Doroschewsky, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3374. — [3]) l. c. 27, 2526. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 90. — [5]) l. c. 48, 351.

eine grofse Rolle. Wir erwähnen folgende bemerkenswerthe neuere Reactionen:

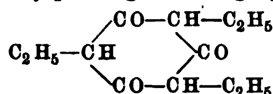
C. Radziewanowski[1]) hat die Bedingungen genauer festgestellt, unter denen die bei der Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachteten störenden Nebenreactionen möglichst eingeschränkt werden können.

K. Auwers und C. Beyer[2]) fanden die nach Gattermann[3]) vorauszusehende Möglichkeit, mittelst Aluminiumchlorid den Benzoylrest in den Thiophenoläther einzuführen, bestätigt:



$$C_2H_5 . S . C_6H_5 + Cl . CO . C_6H_5 = HCl + C_2H_5 . S . C_6H_4 . CO . C_6H_5.$$

Heptylchlorid[4]) und Butyrylchlorid[5]) scheinen mittelst Aluminiumchlorid in Ringe übergeführt werden zu können. Die aus der letzteren Verbindung erhältliche Substanz wird von A. Combes als Triäthylphloroglucin angesprochen:

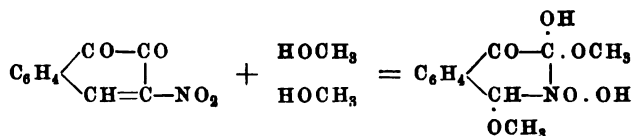




2. C⟶ ⟵O⟶ ⟵C.

a) Aether.

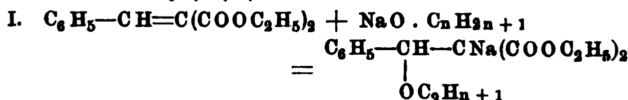
Aetherartige Verkettungen treten manchmal[6]) auf bei der Addition von Alkoholen oder Natriumalkylaten an ungesättigte Körper. Neuerdings beobachtete Th. Zincke[7]), dafs das Nitro-β-naphtochinon zwei Molekeln Methylalkohol aufnimmt. Da Monochlor- und Dichlor-β-naphtochinon, analog behandelt, keine Methylate geben, scheint die Nitrogruppe die Additionsfähigkeit zu bedingen ($NO_2 = NO.OH$?). Während mit Aethylalkohol wohl ein (allerdings leicht zersetzliches) Additionsproduct erhalten werden konnte, war die Addition von Propyl-, Isopropyl- und Amylalkohol nicht mehr zu erreichen. Die Art der Addition ist noch nicht sicher aufgeklärt. Möglicherweise ist dieselbe durch folgende Gleichung wiederzugeben:



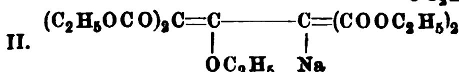
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3235. — [2]) l. c., S. 1733. — [3]) l. c. 23, 1199. — [4]) F. St. Kipping, Proc. Chem. Soc. 1893, S. 208. — [5]) Compt. rend. 118, 1336. — [6]) Vergl. Th. Purdie und Marshall, Chem. News 63 244; C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 800. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 178.

Die Addition von **Natriumalkoholaten** an ungesättigte **Malonester** haben C. **Liebermann**[1] (I) sowie N. **Zelinsky** und A. **Doroschewsky**[2] (II) beobachtet:



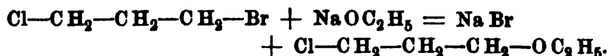
$$\text{I.}\quad C_6H_5-CH=C(COOC_2H_5)_2 + NaO\,.\,C_nH_{2n+1} = C_6H_5-CH(OC_2H_{n+1})-CNa(COOC_2H_5)_2$$



$$\text{II.}\quad (C_2H_5OCO)_2C=C(OC_2H_5)-C(Na)=(COOC_2H_5)_2$$

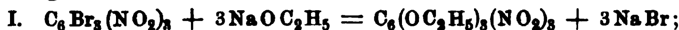
Die Verkettung mittelst Natriumalkoholaten (-phenolaten) und Halogenverbindungen ist mehrfach studirt worden und hat in einzelnen Fällen zu einem sehr bemerkenswerthen Versagen der Reactionen geführt. Es steht zu erwarten, dafs man durch Mehrung derartiger Beobachtungen einen Einblick in die Verhältnisse des Sauerstoffs gewinnen wird, d. h. dafs sich erforschen läfst, welchen Radicalen der Sauerstoff gestattet, in der **Nähe** seiner Bindungssphäre zu schwingen.

H. W. **Perkin**[3]) beobachtete, dafs das Chlorobrompropan von Natriumäthylat bis zu 50 Proc. Ausbeute in den Chloropropyläther übergeführt wird; ein neuer Beweis dafür, dafs Brom leichter reagirt als Chlor:



$$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-Br + NaOC_2H_5 = NaBr + Cl-CH_2-CH_2-CH_2-OC_2H_5.$$

L. **Jackson** und W. H. **Warren**[4]) fanden, dafs die Umsetzung von Natriumäthylat mit Tribromtrinitrobenzol in zwei Richtungen verläuft:



$$\text{I.}\quad C_6Br_3(NO_2)_3 + 3NaOC_2H_5 = C_6(OC_2H_5)_3(NO_2)_3 + 3NaBr;$$



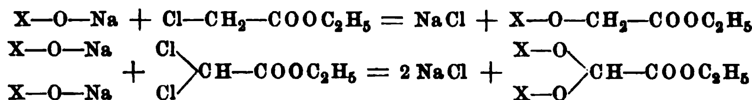
$$\text{II.}\quad C_6Br_3(NO_2)_3 + 2NaOC_2H_5 = C_6Br_3NO_2(OC_2H_5)_2 + 2NaNO_2.$$

Dafs sich nicht alle aromatischen Körpern angehörigen Hydroxylgruppen bei der **Alkylirung** gleich verhalten, ist von J. **Herzig**[5]) zuerst bei **Quercetin**derivaten beobachtet und neuerdings[6]) discutirt worden. Bemerkenswerth ist das Verhalten der **Salicylsäure**, in welcher die in Orthostellung befindliche Carboxylgruppe retardirend auf die Aetherification des Phenolhydroxyls wirkt, und das des **Fisetols**[7]), bei welchem die Verhältnisse ähnlich liegen. Bei dieser Gelegenheit sei auch auf die neueren Versuche **Freer's**[8]) über die Aethylirung und Methylirung des Salicylsäureesters hingewiesen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 289. — [2]) l. c. S. 3374; vergl. hierzu Formel I auf S. 213, die weniger wahrscheinlich erscheint, als die hier gegebene. — [3]) l. c. 27, 216. — [4]) Americ. chem. Journ. 15, 607. — [5]) Monatshefte f. Chem. 15, 145. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2119. — [7]) Monatshefte f. Chem. 12, 39. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 245; siehe auch in dem Capitel Theer- u. Farbenchemie über Alkylirung von Dioxydisazokörpern.

Die Einführung der Reste des Mono- oder Dichloressigsäureesters für das Natrium von Phenolderivaten:

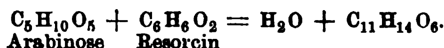


$$X{-}O{-}Na + Cl{-}CH_2{-}COOC_2H_5 = NaCl + X{-}O{-}CH_2{-}COOC_2H_5$$

$$\begin{matrix} X{-}O{-}Na \\ X{-}O{-}Na \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}{>}CH{-}COOC_2H_5 = 2\,NaCl + \begin{matrix} X{-}O \\ X{-}O \end{matrix}{>}CH{-}COOC_2H_5$$

haben K. Auwers und K. Haymann[1]) studirt. Sie konnten bei mehreren substituirten Phenolen die den obigen Gleichungen entsprechenden Reactionen nicht erreichen, während dies mit Ausnahme der Combination von o-Nitrophenolnatrium und α-Bromisobuttersäureester — anscheinend unter anderen Versuchsbedingungen — uns[2]) in vielen analogen Fällen möglich war. Da der Hauptwerth derartiger Studien in der quantitativen Verfolgung der Processe beruht, so wollen wir die Besprechung der hierhergehörigen Resultate aufschieben, bis die Arbeiten vollendet sind.

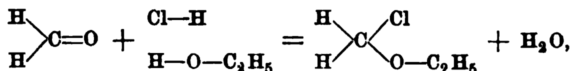
Die Verbindungen der mehrwerthigen Phenole mit den Zuckern haben E. Fischer und W. L. Jennings[3]) studirt. Die meisten mehrwerthigen Phenole verbinden sich mit den Aldosen bei Gegenwart von Salzsäure, während die einwerthigen Phenole intact bleiben[4]). Bei allen einfachen Aldosen scheint die Reaction im selben Sinne zu verlaufen:



$$\underset{\text{Arabinose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Resorcin}}{C_6H_6O_2} = H_2O + C_{11}H_{14}O_6.$$

Je nach der Natur der Phenole aber sind die Producte recht verschieden. So liefern Resorcin und Pyrogallol mit Traubenzucker oder Arabinose Substanzen, die in Wasser leicht löslich sind und eine ähnliche Zusammensetzung zeigen wie die Glucoside. Brenzcatechin reagirt träger und beim Hydrochinon, welches in starker Salzsäure sehr schwer löslich ist, konnte überhaupt keine Einwirkung beobachtet werden.

Die Veräthérung des einfachsten Aldehydes unter der Mitwirkung der Salzsäure hat C. Favre[5]) neuerdings weiter verfolgt und durch Einwirkung von Natriumalkylaten auf die primär entstehenden Chlorproducte:



$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}C{=}O + \begin{matrix} Cl{-}H \\ H{-}O{-}C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} Cl \\ O{-}C_2H_5 \end{matrix} + H_2O,$$

Combinationen mit Methyl-, Aethyl-, Propyl-, i-Butyl- und Amylresten, dargestellt.

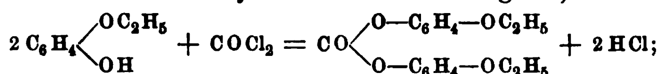
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2795. — [2]) C. A. Bischoff u. P. Walden, l. c. 27, 1494. — [3]) l. c. 27, 1355. — [4]) l. c. 26, 2401. — [5]) Compt. rend. 119, 284; vergl. L. Henry, l. c. 425.

b) Ester.

Seit den grundlegenden Arbeiten N. Mentschutkin's über die Veresterungen sind wenig Versuche unternommen worden, um den Einflufs der an der Verkettung selbst nicht direct betheiligten Molekularbestandtheile aufzuklären. Durch die neuen Studien von V. Meyer[1]) und seinen Schülern hat man nun Kenntnifs erhalten über den grofsen Unterschied, welchen die substituirten aromatischen Säuren bei der Esterificirung zeigen. V. Meyer vermuthet hier mit Recht einen Einflufs der räumlichen Verhältnisse, und es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dafs diese Processe Specialfälle sind, dafs wohl alle Verkettungserscheinungen — vielleicht in letzter Linie alle chemischen Reactionen — caeteris paribus von den räumlichen Entfernungen der reagirenden Atome bedingt werden, und dafs die relative Annäherungsmöglichkeit der letzteren gerade abhängt von den bei der betreffenden Reaction nicht direct betheiligten Atomen. Die Veresterungen wurden durch Combination der Säuren mit den Alkoholen unter Mitwirkung der Chlorwasserstoffsäure vorgenommen. Da, wo diese Reaction nicht durchführbar war, wurde die Existenzfähigkeit der gesuchten Ester bewiesen durch die Synthese aus den Silbersalzen der Säuren und Jodalkylen. Als vorläufige Fassung des Gesetzes kann gelten: Sobald in einer Benzoësäure die beiden dem Carboxyl benachbarten H-Atome durch Radicale, wie Cl, Br, NO_2, CH_3 etc., ersetzt sind, ist die Säure durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirbar. Diese Aufklärungen haben natürlich auch praktische Bedeutung; so wurde dieser Unterschied im Verhalten von Isomeren zur Trennung solcher benutzt[2]).

Von anderweitigen Beobachtungen über Esterbildung erwähnen wir noch das Verfahren, Kohlensäureester des Brenzcatechins und seiner Monalkyläther mittelst Phosgen[3]) zu erzeugen:



$$2\,C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{OH} + COCl_2 = CO\langle^{O-C_6H_4-OC_2H_5}_{O-C_6H_4-OC_2H_5} + 2\,HCl;$$

ferner die der gleichen Firma[3]) patentirte Herstellung von hochmolecularen (Capryl-, Arachinsäure- etc.) Estern des Kreosots, Guajacols und Kreosol's[4]), die Acetylirung und Benzoylirung der Pentosen[5]) und die Synthesen von Estern tertiärer Alkohole aus Olefinen und organischen Säuren, welche J. Kondakoff[6]) mittelst Zinkchlorid erzielte.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 510, 1581, 3146; vergl. B. Lepsius, l. c. 27, 1635; W. Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. 50, 366. — [2]) P. Jannasch u. M. Weiler, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3445. — [3]) F. v. Heyden Nachf., D. R.-P. 72806. Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 281. — [4]) l. c., (Ref.) 56. — [5]) W. E. Stone, Amer. Chem. Journ. 15, 653. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 477.

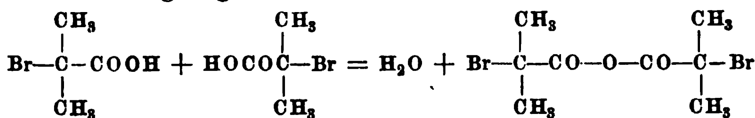
c) Anhydride.

Unter diesen dürften interessiren das von C. Liebermann[1]) dargestellte Anhydrid der Allozimmtsäure:



$$C_6H_5.CH:CH.CO.O.CO.CH:CH.C_6H_5,$$

welches für sich erhitzt oder beim monatelangen Stehen in der Kälte zum grofsen Theil in das stereoisomere Zimmtanhydrid übergeht; ferner die Anhydride der halogenisirten Fettsäuren[2]), die auf drei verschiedenen Wegen gewonnen werden konnten, am bequemsten durch Destillation der Säuren mit Phosphorpentoxyd im Vacuum. Dafs so auch die Verkettung des Restes der α-Bromisobuttersäure gelingt:

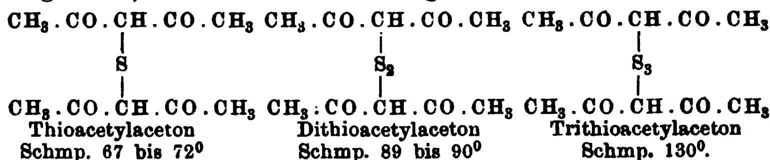


$$Br-C(CH_3)_2-COOH + HOOC-C(CH_3)_2-Br = H_2O + Br-C(CH_3)_2-CO-O-CO-C(CH_3)_2-Br$$

ist bemerkenswerth, da ja gerade Versuche, die vier Methylgruppen enthaltenden Combinationen darzustellen, öfters erfolglos waren.

3. C→ ←S→ ←C.

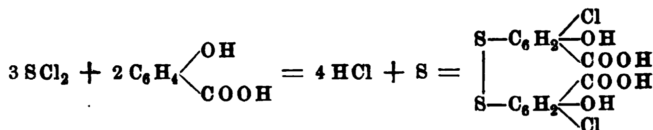
Die Verkettung der Reste des Acetylacetons durch Chlorschwefel, bezw. Schwefeldichlorid führt nach A. Angeli und Magnani[3]) zu den drei Verbindungen:



$$CH_3.CO.CH.CO.CH_3 \quad CH_3.CO.CH.CO.CH_3 \quad CH_3.CO.CH.CO.CH_3$$
$$| \qquad\qquad | \qquad\qquad |$$
$$S \qquad\qquad S_2 \qquad\qquad S_3$$
$$| \qquad\qquad | \qquad\qquad |$$
$$CH_3.CO.CH.CO.CH_3 \quad CH_3.CO.CH.CO.CH_3 \quad CH_3.CO.CH.CO.CH_3$$

Thioacetylaceton Schmp. 67 bis 72° — Dithioacetylaceton Schmp. 89 bis 90° — Trithioacetylaceton Schmp. 130°.

Gleichzeitig chlorirend wirkt Schwefelchlorid bei der Verkettung der Salicylsäure[4]):



$$3\,SCl_2 + 2\,C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} = 4\,HCl + S = \begin{matrix}S-C_6H_2(Cl)(OH)(COOH)\\|\\S-C_6H_2(COOH)(OH)(Cl)\end{matrix}$$

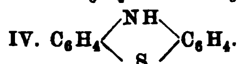
Bei der Einwirkung von Schwefel auf ein Gemenge von Anilin und Anilinchlorhydrat finden nach K. A. Hofmann[5]) Verkettungen statt zu:

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2045. — 2) C. A. Bischoff u. P. Walden, l. c. 27, 2949. — 3) Gazz. chim. ital. 24, 1, 342; vergl. l. c. 23 [2], 415. — 4) H. Baum, D. R.-P. 71425; Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 55. — 5) l. c. 27, 2807, 3320.



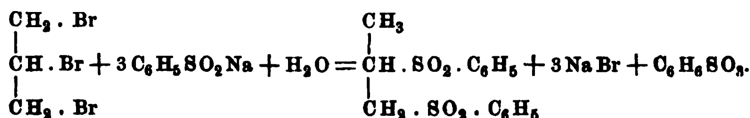




Ungesättigte Sulfone erzeugt R. Otto[1]) durch Umsetzung der sulfinsauren Natriumsalze mit Allylhaloiden:



Diese ungesättigten Sulfone gehören zu den verseifbaren Sulfonen; so liefert die eben formulirte Verbindung: Allylalkohol und Sulfinsäuresalz. Auch mit Di- und Trihalogenverbindungen sind derartige Verkettungen erreichbar: wobei allerdings manchmal, z. B. beim Allyltribromid, das eine Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt wird:

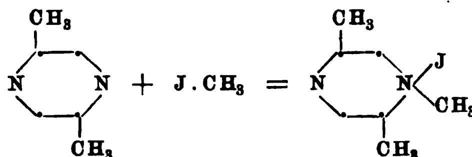




I. Additionen.

Die Anlagerung von Alkylhalogenverbindungen an basischen Stickstoff ist im abgelaufenen Jahre in folgenden Fällen studirt worden:

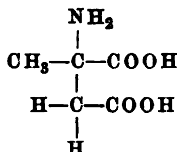
Von W. Roser[2]) bei den Chinolinammoniumbasen, von A. Claus[3]) beim Isochinolin, von Zd. H. Skraup und F. Konek v. Norwall[4]) in Bezug auf Aethyljodid und die Chinaalkaloide, von A. Claus und G. Brandt[5]) bei den substituirten Cinchoninsäuren, endlich von C. Stöhr[6]) beim Dimethylpyrazin, welches nur eine Molekel Jodmethyl anzulagern vermag:



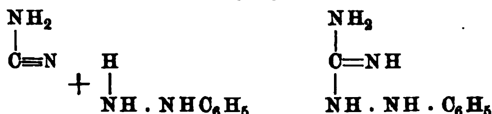
Die Addition von Ammoniak an die Aether ungesättigter Säuren benutzten W. Körner und A. Menozzi[7]) zur Erzeugung von Amidosäuren und gewannen neuerdings aus Citra-, Mesa- und Itaconsäure ein und dieselbe Homoasparaginsäure:

---

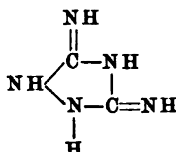
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 283, 189. — [2]) l. c. 282, 363. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 295. — [4]) Monatsh. f. Chem. 15, 37, 433. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 282, 85. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 463. — [7]) Atti d. R. Acc. dei Lincei 1893, 2, 366.



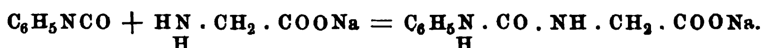
Das Verfahren von G. Pellizari[1]), Anilguanidin durch Vereinigung von Cyanamid und Phenylhydrazin zu erzeugen:



ist einer allgemeinen Anwendung fähig, wie neuerdings G. Pellizari und G. Cuneo[2]) an zahlreichen Beispielen zeigten. Ebenso entstehen aus Dicyanamid und primären oder secundären Hydrazinen Abkömmlinge des Guanazols[3]):



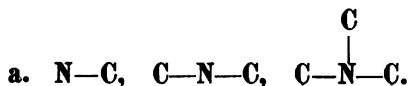
Die Addition von Phenylisocyanat an Aminosäuren vollzieht sich nach C. Paal[4]) glatt, wenn man die letzteren in der Form der Alkalisalze verwendet:



Die Einwirkung von starkem, überschüssigem Ammoniak erzeugt aus Aethoxyphenylisocyanat nach einem der Firma J. D. Riedel[5]) ertheilten Patent das folgende Harnstoffderivat:



II. Substitutionen:



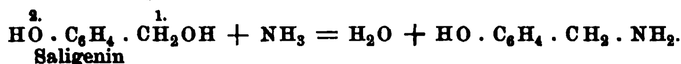
Aus den calorimetrischen Studien von F. Stohmann und H. Langbein[6]) über die Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile folgt die Thatsache, „dafs ein Wasserstoffatom, welches in Stick-

---

[1]) Atti d. R. Acc. dei Lincei 1891, 1, 40. — [2]) Gazz. chim. ital. 24 [1], 450. — [3]) l. c., S. 481. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 974. — [5]) D. R.-P. 73698; l. c. 27, (Ref.) 435. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 483.

stoffbindung tritt, eine weit geringere Vermehrung des Energiezuwachses bedingt, als wenn ein Wasserstoffatom in Kohlenstoffbindung tritt". Die Daten, welche zu dieser Schlufsfolgerung führten, können hier nicht näher besprochen werden.

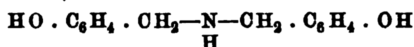
Von einfachen Substitutionen des Ammoniaks erwähnen wir die Ersetzung eines Wasserstoffs durch aromatische Alkohole:



$$\overset{2.}{HO} . C_6H_4 . \overset{1.}{CH_2}OH + NH_3 = H_2O + HO . C_6H_4 . CH_2 . NH_2.$$

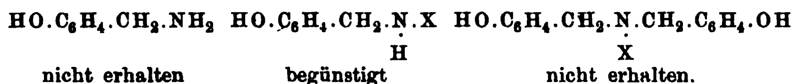
Saligenin

Der Process verläuft nicht im Sinne dieser Gleichung, sondern complicirter, so dafs u. A. das Disubstitut:



$$HO . C_6H_4 . CH_2-\underset{H}{N}-CH_2 . C_6H_4 . OH$$

entsteht. Geht man aber von einem primären aromatischen Amin aus, dann erhält man in quantitativer Ausbeute den Ersatz eines Wasserstoffatoms. Man bemerkt also, dafs hier die Tendenz zur Bildung der secundären Körper vorwiegt:



$$HO.C_6H_4.CH_2.NH_2 \quad HO.C_6H_4.CH_2.\underset{H}{N}.X \quad HO.C_6H_4.CH_2.\underset{X}{N}.CH_2.C_6H_4.OH$$

nicht erhalten — begünstigt — nicht erhalten.

Auf die für die Farbstoffchemie interessante Substitution der Hydroxyle in den Polyoxyanthrachinonderivaten durch Ammoniak sei hier nur hingewiesen[1]).

Neuerdings sind Verkettungen des Restes $-C-NH_2$ mit tertiären Radicalen gelungen; die sonst nicht so leicht der Verkettung zugänglich sind. Es läfst sich z. B. das tertiäre Butyl- und Amylradical in den Acetessigester oder Malonester nach meinen noch nicht publicirten Beobachtungen fast gar nicht einführen, wohl aber, ebenso wie das tertiäre Heptyl, nach A. Schneegans[2]) in den Harnstoff:



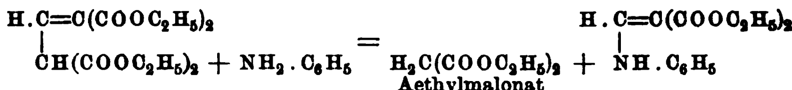
$$NH_2.CO.NH.C(CH_3)_3; \quad NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2C_2H_5;$$
$$NH_2.CO.NH.C(C_2H_5)_3.$$

Dies erscheint mir als ein neuer Beweis dafür, dafs die „Collisionen", die manchmal die Verkettungen nach meiner Ansicht verhindern, beim dreiwerthigen Stickstoff seltener auftreten, als beim vierwerthigen Kohlenstoff.

Interessant ist die Verkettung des Anilinrestes mit dem Aethendicarbonsäureester, die nach S. Ruhemann und R. S. Morrell[3]) folgendermafsen mit Hülfe des Dicarboxyglutaconsäureesters erreicht werden kann:

---

1) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. D. R.-P. 72204; Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 180. — 2) Arch. d. Pharm. 231, 675. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2744; vergl. G. Band, Diss. Leipzig 1894.



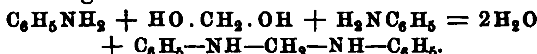
$$\begin{array}{l} H.C{=}C(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{array} + NH_2.C_6H_5 = \underset{\text{Aethylmalonat}}{H_2C(COOC_2H_5)_2} + \begin{array}{l} H.C{=}C(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{array}$$

Eine Bildungsweise secundärer aromatischer Amine beschreiben V. Merz und S. Paschkowezky[1]); primäre Basen werden mit monohalogenirten aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Natronkalk erhitzt:



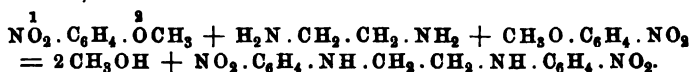
$$2\,C_6H_5NH_2 + Na_2O + 2\,Br.C_6H_5 = 2\,NaBr + H_2O + 2\,C_6H_5NH.C_6H_5.$$

Verkettungen von zwei Stickstoffatomen mit einem Kohlenstoff treten nach C. Eberhardt und A. Welter[2]) ein bei der Condensation von aromatischen Aminen mit Formaldehyd in alkalischer Lösung:



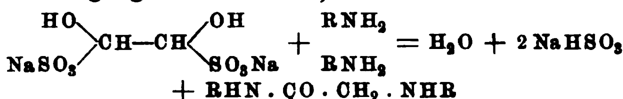
$$C_6H_5NH_2 + HO.CH_2.OH + H_2NC_6H_5 = 2H_2O + C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}NH{-}C_6H_5.$$

Zwei Stickstoffatome durch zwei Kohlenstoffe zu verketten, gelang K. Jedlicka[3]) durch Umsetzung von Aethylendiamin mit Nitrophenolen (deren Aethern) und Nitrohalogenverbindung der Benzolreihe, z. B.:



$$\overset{1}{N}O_2.C_6H_4.\overset{2}{O}CH_3 + H_2N.CH_2.CH_2.NH_2 + CH_3O.C_6H_4.NO_2 = 2\,CH_3OH + NO_2.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2.$$

In Verfolgung der Reaction[4]):



$$\begin{array}{l} HO \\ NaSO_3 \end{array}\!\!>CH{-}CH<\!\!\begin{array}{l} OH \\ SO_3Na \end{array} + \begin{array}{l} RNH_2 \\ RNH_2 \end{array} = H_2O + 2\,NaHSO_3 + RHN.CO.CH_2.NHR$$

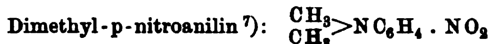
haben O. Hinsberg und J. Rosenzweig[5]) einige neue Glycocollderivate aus Glyoxalnatriumbisulfit dargestellt, von denen, nebenbei bemerkt, das o-Toluid der o-Toluidoessigsäure:



$CH_3C_6H_4NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4CH_3$ Schmelp. 94°

schon bekannt war[6]).

Die Verkettung eines Stickstoffatomes mit drei Kohlenstoffatomen ist in folgenden Fällen erzielt worden:



Dimethyl-p-nitroanilin[7]): $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>NC_6H_4.NO_2$

[die Orthoverbindung nimmt analog behandelt nur ein Methyl auf].



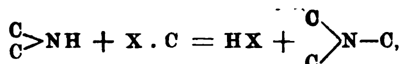
Diisopropyl-p-toluidin-o-sulfosäure[8]): $\begin{array}{l} (CH_3)_2.CH \\ (CH_3)_2.CH \end{array}\!\!>N.C_6H_4SO_3H$

[die Metasulfosäure giebt nur ein Monoisopropylderivat].

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 455. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1804. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 193. — [4]) O. Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 110; 25, 2545. — [5]) l. c. 27, 3253. — [6]) Ehrlich, l. c. 16, 205; Isicksohn, l. c. 25, 2275. — [7]) E. Bamberger, l. c. 27, 378. — [8]) R. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 48, 67.

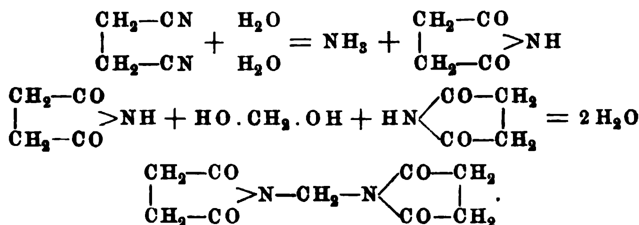
Diese sehr interessanten Verhältnisse sind offenbar aus denselben „räumlichen Collisionen“ zu erklären, wie die anderweitig [1]) constatirten Anomalien bei Verkettungen des Typus:

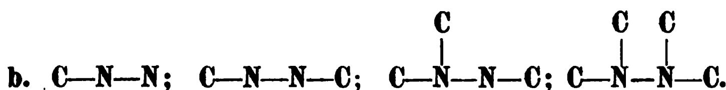


auf welche nach dem Erscheinen der ausführlichen Abhandlung eingegangen werden soll.

Ueber die schon im Vorjahre [2]) erwähnten diacylirten aromatischen Basen sind weitere Mittheilungen erfolgt, die den quantitativen Verlauf der Mono- und Diacetylirung betreffen [3]). Auffallend erscheint, dafs die Diacetylirung erleichtert wird durch die Anwesenheit saurer Orthosubstituenten, während sonst die sauren Substituenten eine reactionshemmende Wirkung äufsern. Ob dieses Verhältnifs nicht auch klarer wird, wenn man einmal sich besser vorstellen kann, was „sauer“ im räumlichen Sinne [4]) bedeutet? Weitere Mittheilungen über Diacylproducte hat G. Tassinari [5]) gemacht. Das Diacet-p-phenetidid ist sogar patentirt worden [6]).

Eine Verkettung von zwei diacylirten N-Resten hat C. Bechert [7]) erreicht durch Umsetzung von Formaldehyd und Aethylencyanid:





Die Verbindungen dieser Typen können vom Hydrazin abgeleitet werden und sind in der That in der Neuzeit mehrfach mit Hülfe dieses Körpers dargestellt worden. Für die Gewinnung der Hydrazinsalze aus Chloressigsäure- bezw. Diazoessigester gaben R. Jay und Th. Curtius detaillirte Vorschriften [8]).

---

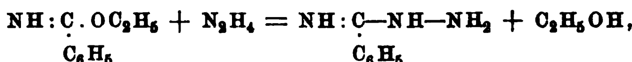
[1]) C. A. Bischoff und P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1493. — [2]) Dieses Jahrb. 1893, S. 180. — [3]) F. Ulffers und A. v. Janson, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 93. — [4]) J. van't Hoff, Ansichten 1, 145. — [5]) Gazz. chim. ital. 24 (1), 61, 444. — [6]) A. Bistrzycki und F. Ulffers, Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 831. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 3. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 775.

Aus Cyanessigester und Hydrazinhydrat gewann R. v. Rothenburg[1]) das Hydrazid:



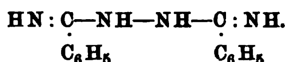
$$N:C.CH_2.COOC_2H_5 + N_2H_4 = N:C.CH_2.CONH.NH_2 + C_2H_5OH.$$

Aus Benzimidoäther entsteht nach A. Pinner[2]) das Benzenylhydrazidin:



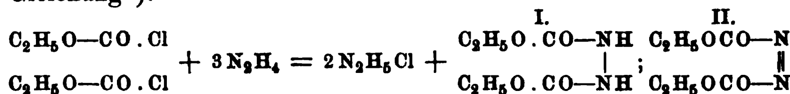
$$\underset{C_6H_5}{NH:C.OC_2H_5} + N_2H_4 = \underset{C_6H_5}{NH:C—NH—NH_2} + C_2H_5OH,$$

welches leicht weiter reagirt zu:



$$HN:\underset{C_6H_5}{C}—NH—NH—\underset{C_6H_5}{C}:NH.$$

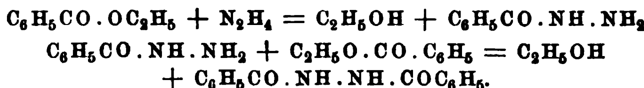
Hydrazicarbonsäureester (I) entsteht nach folgender Gleichung[3]):



$$\begin{matrix} C_2H_5O—CO.Cl \\ C_2H_5O—CO.Cl \end{matrix} + 3N_2H_4 = 2N_2H_5Cl + \overset{I.}{\begin{matrix} C_2H_5O.CO—NH \\ | \\ C_2H_5O.CO—NH \end{matrix}};\ \overset{II.}{\begin{matrix} C_2H_5OCO—N \\ \| \\ C_2H_5OCO—N \end{matrix}}$$

Derselbe geht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in den Azocarbonester (II) über.

Die allgemein gültige Bildungsweise für die symmetrischen secundären Bisacidylhydrazine der organischen Carbon- und Sulfosäuren verläuft nach Th. Curtius[4]) analog den Gleichungen[5]):



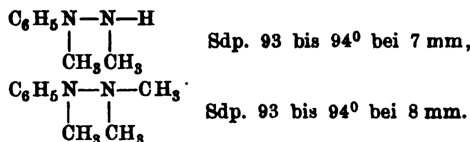
$$C_6H_5CO.OC_2H_5 + N_2H_4 = C_2H_5OH + C_6H_5CO.NH.NH_2$$
$$C_6H_5CO.NH.NH_2 + C_2H_5O.CO.C_6H_5 = C_2H_5OH + C_6H_5CO.NH.NH.COC_6H_5.$$

Die Benzolreste können an Hydrazin gekettet werden, wenn das Halogen der ersteren durch zwei Nitrogruppen beweglich gemacht wird[6]), z. B.:



$$(NO_2)_2.C_6H_3Br + 2N_2H_4 = N_2H_4.HBr + (NO_2)_2C_6H_3NH.NH_2.$$

Tri- und Tetrasubstitute des Hydrazins hat neuerdings C. D. Harries[7]) dargestellt, von denen erwähnt seien:



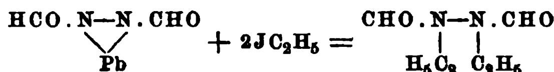
$$\begin{matrix} C_6H_5N—N—H \\ |\quad | \\ CH_3CH_3 \end{matrix}$$ Sdp. 93 bis 94° bei 7 mm,

$$\begin{matrix} C_6H_5N—N—CH_3 \\ |\quad | \\ CH_3CH_3 \end{matrix}$$ Sdp. 93 bis 94° bei 8 mm.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 685. — 2) l. c. 27, 985. — 3) Th. Curtius und K. Heidenreich, l. c. 27, 773. — 4) Journ. f. prakt. Chem. 50, 278; vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 27, 57. — 5) s. o. R. v. Rothenburg. — 6) Th. Curtius und G. M. Dedichen, Journ. f. prakt. Chem. 50, 243. — 7) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 696, 2276.

Die Bleiverbindung des Diformylhydrazins ist der folgenden Umsetzung fähig:



Durch Abspaltung der Formylgruppen wurde das Aethanhydrazoäthan



gewonnen: Sdp. 84 bis 86° bei 758° mm.

e) C=N.

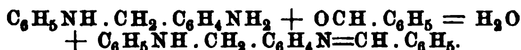
Diese Verkettung ist neuerdings weiter nach E. Fischer's Vorgang von H. Heller[1]) mit Hülfe des Aminoacetals beim Anisaldehyd und Salicylaldehyd erreicht worden:



Aus Formaldehyd und Cyanammonium entsteht nach R. Jay und Th. Curtius[2]) das Methylenamidoacetonitril:

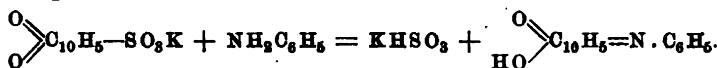


Aus Benzaldehyd und o-Amidobenzylanilin erhielten M. Busch und H. Rögglen[3]) das Benzyliden-o-Amidobenzylanilin:

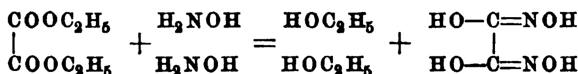


Solche Benzylidenverbindungen aromatischer Basen eignen sich manchmal zur Trennung von Isomeren, z. B. zur Befreiung des rohen p-Xylidins von dem ihm beigemischten m-Xylidin[4]).

Die Verkettung des doppelt sich bindenden Stickstoffs mit Ringkohlenstoff erzielte M. Böniger[5]) durch Umsetzung des 1.2-naphtochinon-4-monosulfosauren Kaliums mit Anilin:

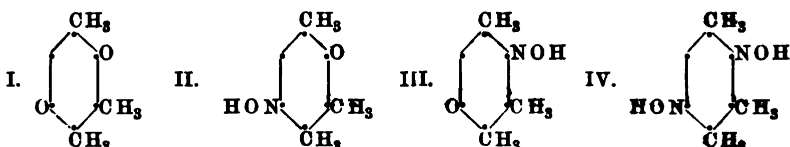


Auch die Oximirung gehört in dieses Capitel. Ueber diesen Procefs ist indefs wenig Neues zu berichten. Es sei nur angeführt, dafs Hydroxylamin mit Oxalester



[1]) l. c. 27, 3097. — [2]) l. c. 27, 59. — [3]) l. c. 27, 3239. — [4]) Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., D. R.-P. 71969; Ber. d. d. chem. Ges. 27, (Ref.) 179. — [5]) l. c. 27, 25.

und Malonester[1]) in Reaction gebracht wurde und dafs R. Nietzki und J. Schneider[2]) die Beobachtung machten, dafs die Reactionsfähigkeit des Chinonsauerstoffs gegen Hydroxylamin durch die Nachbarschaft zweier Methylgruppen aufgehoben wird. Die Oximirung des Pseudocumochinons (I) liefert nur den Körper II, nicht III oder IV:

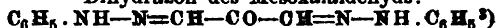


Hier liegt wieder ein Specialfall des abnormalen Verkettungsverlaufes vor, den ich auf die „Collision" (hier mit den Methylgruppen) zurückführen möchte.

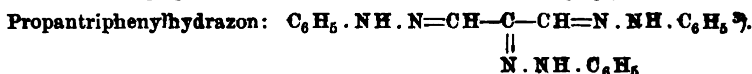
d) C=N—N—C; C=N—N=C.

Zu den hierher gehörenden Körpern, die als Hydrazone schon lange bekannt sind, kommen folgende neue bemerkenswerthere Verbindungen:

Dihydrazon des Mesoxalaldehyds:

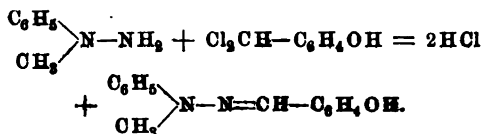


$C_6H_5.NH—N=CH—CO—CH=N—NH.C_6H_5$[3])



Propantriphenylhydrazon: $C_6H_5.NH.N=CH—C(=N.NH.C_6H_5)—CH=N.NH.C_6H_5$[3]).

Hydrazone aromatischer Aldehyde wurden aus den substituirten Benzalchloriden dargestellt, z. B.[4]):



$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\Big\rangle N—NH_2 + Cl_2CH—C_6H_4OH = 2HCl + \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\Big\rangle N—N=CH—C_6H_4OH.$$

Besonders bemerkenswerth ist die Erzeugung der Verkettung C=N—N—C mit Hülfe des Semicarbazids $NH_2.CO.NH.NH_2$, auf welches wir unten bei den Gruppenreagentien noch zu sprechen kommen, z. B. mit Aceton[5]):

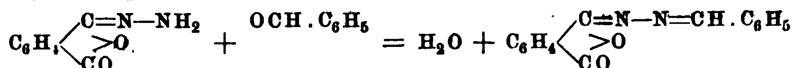


$$NH_2.CO.NH.N=C\Big\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

---

[1]) A. Hantzsch, l. c. 27, 799; W. Lossen, l. c. 27, 1105. — [2]) l. c. 27, 1431. — [3]) H. v. Pechmann u. L. Vanino, l. c. 27, 219. — [4]) L. Roos, D. R.-P. 76248; Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 929. — [5]) J. Thiele u. O. Stange, Liebig's Ann. d. Chem. 283, 19.

Zweimal doppelte Verkettung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff erreichte R. v. Rothenburg[1]) durch Umsetzung von (n)-Amidophtalimid mit Benzaldehyd:



Verkettungen von Stickstoffatomen unter einander und zum Theil mit Kohlenstoffatomen werden wir noch weiter unten in der Uebersicht über die interessanten Stickstoffverbindungen gelegentlich der Besprechung der Arbeiten E. Bamberger's, H. v. Pechmann's und Anderer kennen lernen.

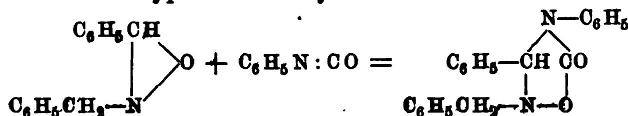
5. C ⟶ ⟵ O ⟶ ⟵ N.

Eine derartige Verkettung, die dann zur synthetischen Darstellung von Ammoniak führt, hat sich P. R. de Lambilly[2]) patentiren lassen:

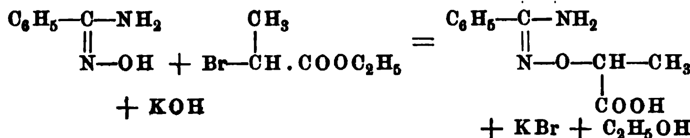


Als Componenten dienen also Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Gase werden über Bimsstein, Knochenkohle, Platinschwamm etc. geleitet; bei 40 bis 60° erfolgt am reichlichsten die Bildung des Bicarbonats, bei 80 bis 130° die des Formiats. Zur Abspaltung des Ammoniaks wurde die Lösung der im Wasser aufgefangenen Salze über Kalk destillirt.

Die Addition von Phenylcyanat ist nach E. Beckmann bei Stickstoffäthern von Aldoximen geglückt, welche substituirte Reste, bezw. substituirtes Benzyl enthalten. Das Stickstoffatom des Cyanats tritt stets an das typische Aldehydkohlenstoffatom:



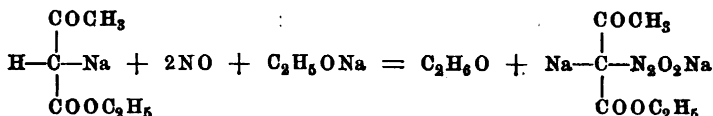
Die Verkettung von Resten der Oxyfettsäuren mit der Gruppe C=N haben A. Werner und E. Sonnenfeld[3]) erreicht durch Umsetzung von Benzenylamidoxim mit Chloressig- oder α-Chlor-(Brom)propionsäureester:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 691. — [2]) D. R.-P. 74275; Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 682. — [3]) l. c. 27, 3350.

Daneben finden Ringschliefsungen statt, auf die wir im folgenden Capitel eingehen werden.

Welcher Art die Verkettung ist, die sich zwischen Natriumacetessigester und Stickoxyd abspielt[1]):

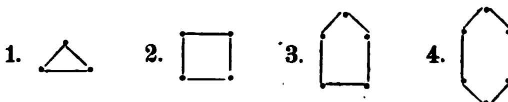


ist noch nicht aufgeklärt.

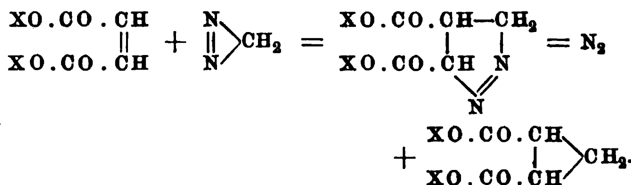
Ringschliefsungen und Ringsprengungen.

Diesen Reactionen ist mit besonderer Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse das I. Capitel der III. Abtheilung in meinem „Handbuch der Stereochemie"[2]) gewidmet. Ebendort findet sich auch eine systematische Zusammenstellung aller mono- und derjenigen polycyklischen Combinationen, bei welchen es sich um gemeinschaftliche Ringglieder handelt. Was speciell im letzten Jahre bemerkenswerthes Neues bekannt geworden ist, soll im Folgenden, nach dem gleichen System geordnet wie in den Vorjahren, betrachtet werden.

I. Kohlenstoffringe.



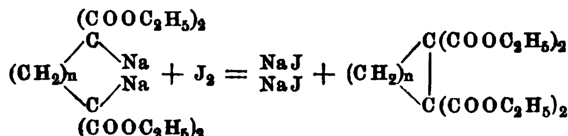
1. Ein Derivat des Trimethylens entsteht nach H. v. Pechmann[3]) aus dem Pyrazolinkörper, welchen Azomethan mit Fumarsäureester liefert:



---

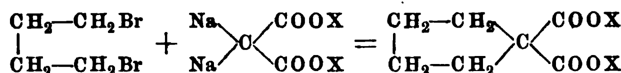
1) W. Traube, l. c. 27, 1508. — 2) S. 635 bis 758. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1891.

2. Die im Vorjahre [1]) erwähnten Studien von W. H. Perkin jun. sind weiter ausgedehnt worden und haben ergeben, dafs die dort beschriebene Reaction zu Tetra-, Penta- und Hexamethylenderivaten führt, dafs aber die Erzeugung von Hepta- und Oktomethylenverbindungen auf diesem Wege:

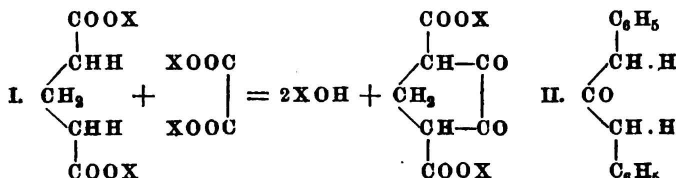


nicht möglich ist [2]).

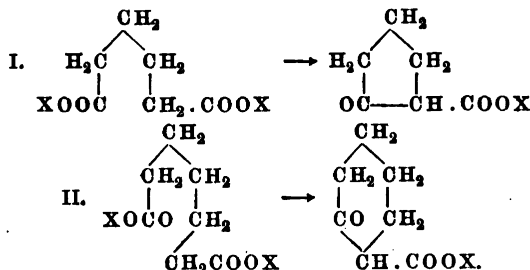
3. Aus Dinatriummalonester wurde von W. Stauss [3]) durch Umsetzung mit Tetramethylendibromür ein Cyklopentanderivat erhalten:



Nach W. Dieckmann [4]) entstehen aus Oxaläther und Glutarester (I), nach L. Claisen [5]) aus Oxaläther und Dibenzylketon (II) Cyklopentanderivate:

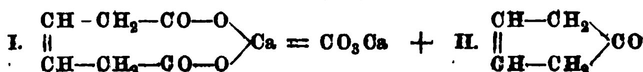


W. Dieckmann [6]) hat ferner dargethan, dafs aus Adipinsäureäther (I) und Natrium ein fünfgliedriger Ring entsteht, ebenso wie Pimelinsäureester (II) den sechsgliedrigen liefert:



[1]) Dieses Jahrb. 1893, 3, 182. — [2]) Journ. Chem. Soc. 1894, S. 86, 572 bis 602. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1228. — [4]) l. c. 27, 965. — [5]) l. c. 27, 1353. — [6]) l. c. 27, 102.

Den ungesättigten Cyklopropenkörper (II):

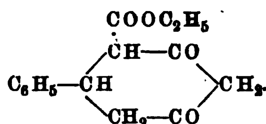


hat E. Loft[1]) durch Destillation des Calciumsalzes der Δ^{3}-Dihydromuconsäure (I) erzeugt.

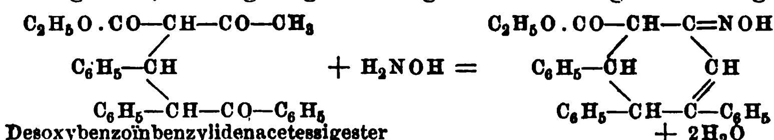
4. Die Frage nach der Constitution oder Configuration des Benzols[2]) ist auch im letzten Jahre nicht entschieden worden und wird es auch in dem angestrebten Sinne kaum jemals werden, da die Begriffe „Parabindung, Centralbindung und ähnliche“ eben nur Begriffe sind. Solche Fragen können erst in Angriff genommen werden, wenn man einmal im Stande sein wird, sich die Bewegungen der Atome klarer zu machen.

Von Schliefsungen des sechsgliedrigen Ringes seien aufser der schon oben (S. 214) erwähnten Arbeit von A. Combes genannt die Synthesen aus Malonsäureester:

D. Vorländer[3]) liefs diesen auf Benzylidenaceton einwirken und erhielt:



E. Knövenagel[4]) hat verschiedene Reactionen mit Erfolg durchgeführt, u. A. gelang der Ringschlufs auf folgendem Wege:

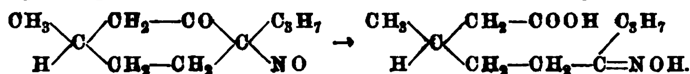


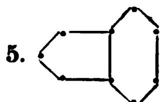
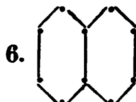
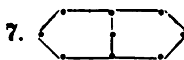
Auch Salzsäure oder Alkalien schliefsen den Ring. Allgemein können so 1.5-Diketone zu Δ^{2}-Keto-R-hexenen condensirt werden, wenn sich in ihnen an der Stelle 6 (von CO aus gerechnet) eine Methyl- oder Methylengruppe befindet.

Sprengung des sechsgliedrigen Ringes findet nach A. von Baeyer[5]) und O. Wallach[6]) in der Terpenreihe statt, wenn

[1]) l. c. 27, 1541. — [2]) W. Marckwald, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 7; A. Claus, l. c. 282, 138; W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 140; Diamand, Chem.-Ztg. 1894, S. 155; L. Knorr, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 195; A. Claus, Journ. f. prakt. Chem. 48, 577; 49, 505; J. W. Brühl, l. c. 49, 201; Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1065; W. Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. 49, 308; 50, 58, 306. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2053; vergl. A. Michael, l. c. 27, 2126, u. E. Knövenagel, l. c. 27, 2337. — [4]) l. c. 27, 2338, 3019, Ref. 436; Liebig's Ann. d. Chem. 281, 37. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1914. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 302.

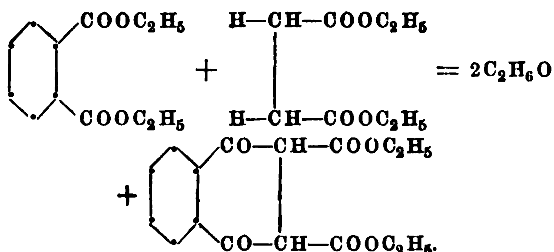
gewisse Oxime in Nitrile übergehen. Der erstere Autor formulirt die Spaltung des tertiären Nitrosomenthons folgendermafsen:



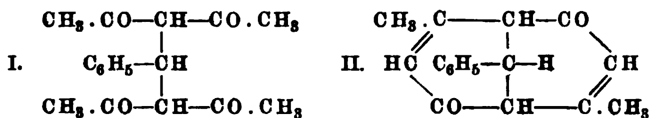
5.  6.  7. 

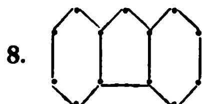
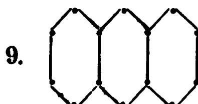
5. Auf die schon im Vorjahre theilweise erwähnten Arbeiten St. Kipping's[1]), die ebenso wie die von W. H. Perkin und G. Révay[2]) weiter ausgedehnt wurden, sei hier hingewiesen.

6. E. Schwerin[3]) gewann aus Phtalester und Bernsteinester ein Hydronaphtochinonderivat:

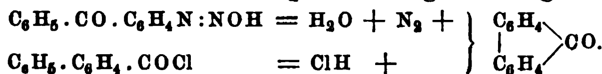


7. Ein diesem Schema entsprechendes Gebilde liegt vielleicht in dem Producte (II) vor, welches E. Knövenagel[4]) aus Benzylidendiacetylaceton (I) erhielt:



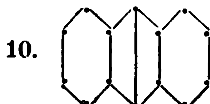
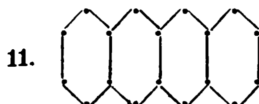
8.  9. 

8. Acridon kann auf folgenden Wegen erzeugt werden[5]):

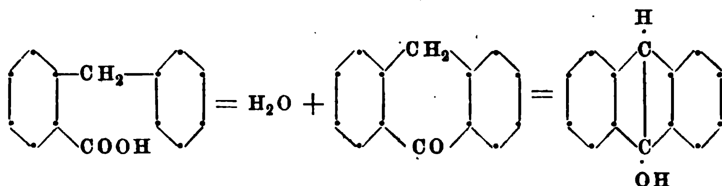


[1]) Journ. Chem. Soc. 1894, S. 480. — [2]) l. c. 1894, S. 228. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 113. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 281, 89. — [5]) C. Gräbe, F. Ullmann, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3384. C. Gräbe und A. Sc. Rateanu, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 261.

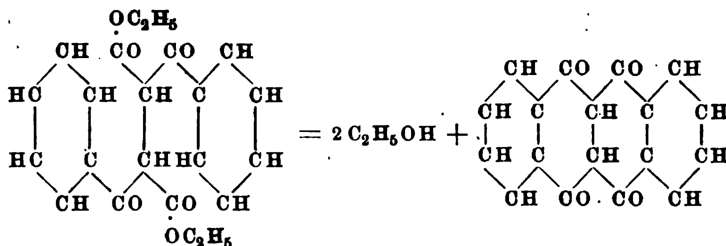
9. Hier sei auf die Arbeit H. Offermann's[1]): „Zur Geschichte des Anthracens" hingewiesen, in welcher m-Oxybenzoësäure unter verschiedenen Bedingungen in Anthracenderivate verwandelt wurde. Ferner sei angeführt, dafs das Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht nur mit Kohlenwasserstoffen, sondern auch mit den Halogensubstituten reagirt, so dafs z. B. Chloranthrachinone entstehen[2]).

10.  11. 

10. Diesem Schema entspricht das Anthranol, welches nach O. Fischer und H. Schmidt[3]) aus Benzylbenzoësäure entsteht:



11. Diese tetracyklische Combination erreichten L. Knorr und M. Scheidt[4]) durch Erhitzen des Dibenzoylbernsteinsäureesters:



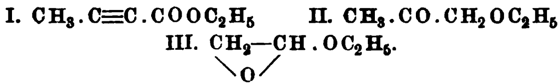
II. Sauerstoffhaltige Ringe.

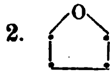
1. 

1. Aus Propargylsäureäthylester (I) entsteht nach A. Peratoner[5]) bei der Hydratisirung mit Wasser und Quecksilberbromid bald der Acetoläther (II), bald das Epiäthylin (III):

---

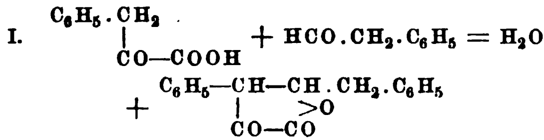
[1]) l. c. 280, 1. — [2]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 75 288; Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 822. — [3]) l. c. 27, 2790. — [4]) l. c. 27, 1107. — [5]) Gazz. chim. ital. 24 (2), 36.



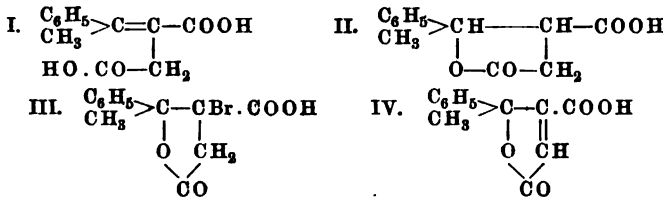




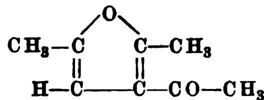
2. Das Lacton einer α-Ketosäure bildet sich nach E. Erlenmeyer jun. und N. Knight[1]) aus Phenylbrenztraubensäure (I) und Phenyläthylaldehyd (II):



Die γ-Methylphenylitaconsäure (I) giebt wie alle substituirten Itaconsäuren ein Lacton (II), wenn sie mit Bromwasserstoff behandelt wird. Dagegen erzeugt Brom die Lactonsäure (III), die leicht in eine ungesättigte Lactonsäure (IV) (γ-Methylphenylaconsäure) übergeht[2]):



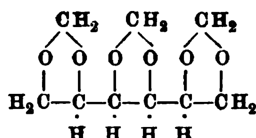
Aus Bernsteinsäure, Essigsäureanhydrid und Chlorzink gewannen G. Magnanini und T. Bentivoglio[3]) das $\alpha\alpha'$-Dimethyl-β-acetylfuran:



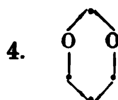
3. Eine Combination dieses Typus liegt u. A. im Mannit-Tri-Formacetal vor, welches M. Schulz und B. Tollens[4]) aus concentrirter Formaldehydlösung, concentrirter Salzsäure und Mannit darstellten:

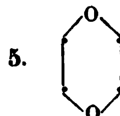
---

[1]) Ber. d. d chem. Ges. 27, 2224. — [2]) H. Stobbe, Liebig's Ann. d. Chem. 282, 292. — [3]) Atti d. R. Acc. dei Lincei 1894 (1), p. 301. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1893.

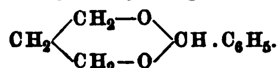


Auch die minderwerthigen Alkohole: Adonit, Glycerin reagiren ähnlich.

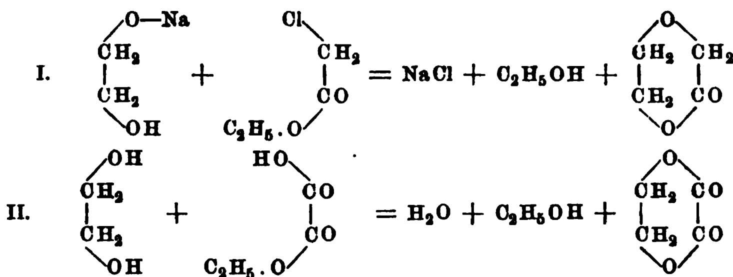
4. 

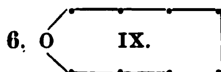
5. 

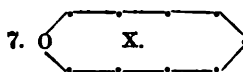
4. Diesem Schema entspricht das von E. Fischer[1]) aus Benzaldehyd und Trimethylenglycol gewonnene Benzalderivat:

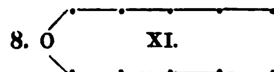


5. Ueber die zu dem Typus 5 führende Glycolidbildung[2]) sind nähere Angaben gemacht worden. Von Interesse dürften ferner die Ester des Aethylenglycols mit der Glycolsäure (I) und der Oxalsäure (II) sein, welch letzterer auf dem neu aufgefundenen Wege[3]) leicht entsteht:



6. 

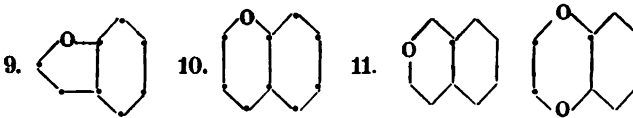
7. 

8. 

Die Bildung dieser neun-, zehn- und elfgliedrigen Ringe ist F. Anderlini[4]) gelungen, indem er Korksäure (6), Azelaïnsäure (7) und Sebacinsäure (8) im Vacuum destillirte und hierbei für Bindung des Wassers sorgte, oder die Anhydride dieser Säuren mittelst Acetylchlorid darstellte.

---

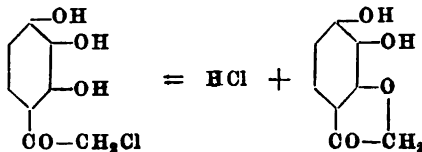
[1]) l. c. 27, 1537. — [2]) C. A. Bischoff und P. Walden, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 45 ff. — [3]) Dieselben, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2939. — [4]) Atti d. R. Acc. dei Lincei 1894 (1), p. 393.



In Bezug auf diese bicyklischen Combinationen seien folgende neue Mittheilungen angeführt:

9. E. Bamberger[1]) will den Sauerstoff im Cumaron vierwerthig angenommen wissen.

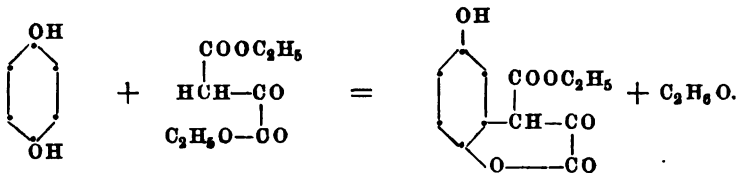
M. Nencki[2]) führte das Chlorgallacetophenon durch Kochen mit Calciumcarbonat in den folgenden Ring über:



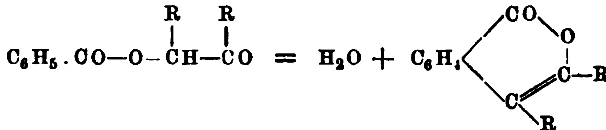
10. E. Hjelt[3]) fand für die Geschwindigkeit der Cumarinbildung folgende Werthe. Bei + 3° werden 50 Proc. Säuren in den Ring verwandelt:

Cumarinsäure	in 60	Minuten
Methylcumarinsäure	„ 7	„
Isopropylcumarinsäure . . .	„ 19	„

Carboxylirte Cumarine hat P. Biginelli[4]) aus Hydrochinon und Oxalessigester gewonnen:



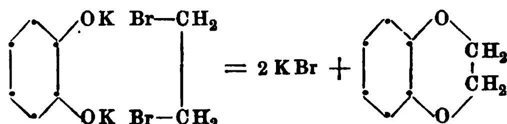
11. Die Darstellung von Isocumarinkörpern nach folgender Gleichung hat sich P. Fritsch[5]) patentiren lassen:



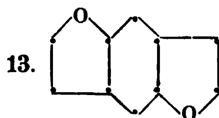
---

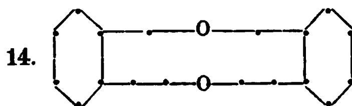
1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3427. — 2) l. c. 27, 2732. — 3) l. c. 27, 3331. — 4) Atti d. R. Acc. dei Lincei 1894 (1), p. 451. — 5) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 436.

12. Den diesem Typus entsprechenden Aethylenäther des Brenzcatechins hat D. Vorländer[1]) aus Aethylenbromid und Brenzcatechinkalium erzeugt:

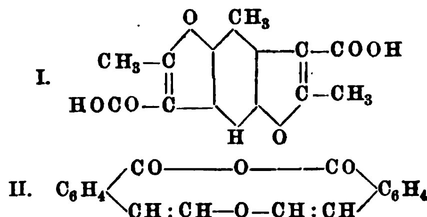


Die analoge Umsetzung ist beim Resorcin und Hydrochinon nicht gelungen.

13. 

14. 

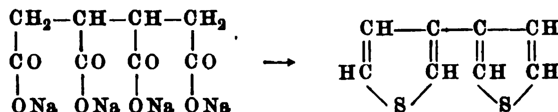
Von den tricyklischen Combinationen sei die aus Toluchinon und Acetessigester[2]) gewonnene Trimethylbenzodifurfurandimethylsäure (I) und das Anhydrid der Anhydrooxyvinylbenzoësäure (II)[3]):



angeführt.

III. Schwefelhaltige Ringe.

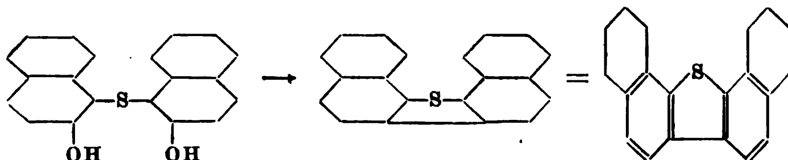
Von diesen erwähnen wir das nach der Volhard-Erdmann'schen Reaction von K. Auwers und T. V. Bredt[4]) aus Butantetracarbonsäure dargestellte β-β-Dithiënyl:



---

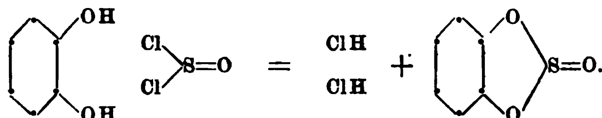
1) Liebig's Ann. d. Chem. 280, 205. — 2) C. Gräbe und S. Levy, l. c. 283, 265. — 3) E. Bamberger und Frew, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 200. — 4) l. c. 27, 1741.

und das Dinaphtylenthiophen von R. Henriques[1]), welches aus einem Isodioxydinaphtylsulfid beim Behandeln mit Schwefelsäure entsteht:



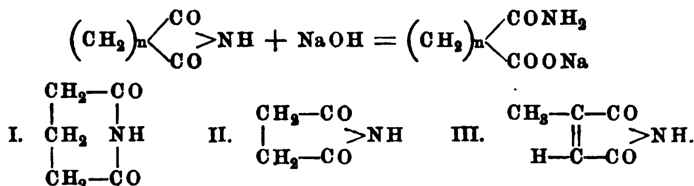
IV. Sauerstoff- und schwefelhaltige Ringe.

Unter solchen erscheint als neuer Typus bemerkenswerth das aus Brenzcatechin und Thionylchlorid entstehende Brenzcatechinsulfit[2]):



V. Stickstoffhaltige Ringe.

Zunächst ist hier auf den Anfang einer sehr interessanten Studie von A. Miolati[3]) hinzuweisen. Die Beständigkeit der Ringe wird auf die durch räumliche Verhältnisse bedingte Spannung zurückgeführt. Schon bei den Imiden zweibasischer Säuren ergab es sich, dafs die Leichtigkeit, mit welcher die Ringsprengung eintritt, sehr verschieden ist, so wird Glutarimid (I) 100 mal so schnell als Succinimid (II) aufgespalten:



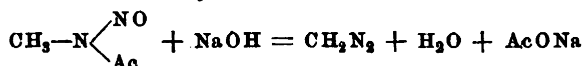
Citraconimid (III) ist noch unbeständiger. Allgemeine Gesetze lassen sich natürlich erst aufstellen, wenn das Versuchsmaterial reichlicher vorliegt.

---

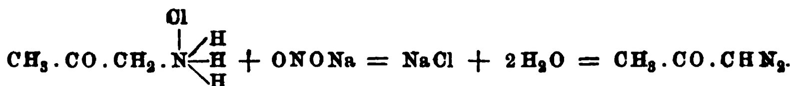
[1]) l. c. 27, 3001. — [2]) K. Anschütz und W. Posth, l. c. 27, 2752. — [3]) Atti d. R. Acc. dei Lincei 1894 (1), p. 515.

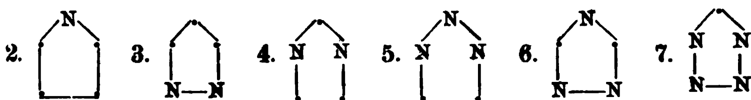


H. v. Pechmann[1]) hat das Diazomethan, ein gelbes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, dargestellt, indem er Alkalien auf Nitrosomethylbenzamid, Nitrosomethylurethan und ähnliche Nitrosoderivate des Methylamins einwirken liess:



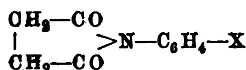
A. Angeli[2]) hält das aus Amïnoacetonchlorhydrat und Natriumnitrit entstehende Oel ebenfalls für ein Diazomethan (Acetylderivat):



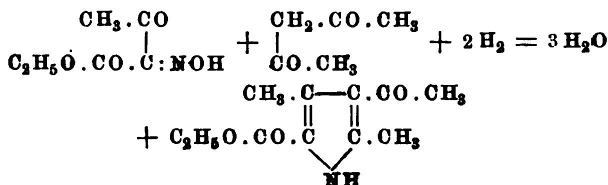


Viel ist über diese fünfgliedrigen Systeme mitgetheilt worden. Wir müssen uns auf das Wesentlichste beschränken.

2. Dieser Typus wurde erzeugt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Dianilide etc. der Aepfel- und Weinsäure[3]). — Substituirte Imide der Bernsteinsäure des Typus:



sind den Höchster Farbwerken[4]) patentirt worden und sollen als Medicamente Verwendung finden. — Pyrrolverbindungen erzeugen C. H. Zanetti und E. Levy[5]) aus Nitrosoacetessigester und Acetylaceton oder Nitrosoacetylaceton, Acetessigester und Zinkstaub:

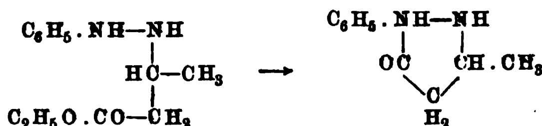


---

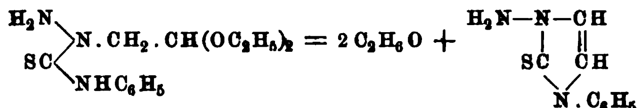
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1888. — [2]) Gazz. chim. ital. 24 (2), 361. — [3]) C. A. Bischoff und P. Walden, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 130 ff. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 487. — [5]) Gazz. chim. ital. 24 (1), 546.

3. Grössere Untersuchungen in der Pyrazolreihe liegen vor von L. Claisen[1]) und von L. Knorr[2]). Namentlich der letztere Autor hat den interessanten Versuch gemacht, die „Bewegungen der Atome“ in solchen Ringgebilden zu discutiren, worauf ich leider an dieser Stelle wegen des mir zur Verfügung stehenden Raumes nicht näher eingehen kann.

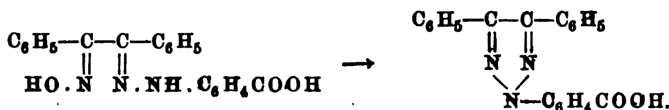
Ringschliefsungen sind vielfach nach bekannten Methoden erreicht worden: so mittelst substituirter Hydrazin- und Ketokörper[3]), Hydrazin und ungesättigten Verbindungen[4]), ungesättigter Ester und Diazokörper[5]). Interessant ist, dafs die Formylverbindung des symmetrischen β-Phenylhydrazidobuttersäureesters mit concentrirter Salzsäure bei 100° in ein Pyrazolidon[6]) übergeht:



4. Imidazolverbindungen sind dargestellt worden von S. Gabriel und Th. Posner[7]), ferner von E. Fischer und P. Hunsalz[8]), welche gemäfs der folgenden Gleichung das Acetalylphenylthiosemicarbazid durch starke Säure zersetzten:



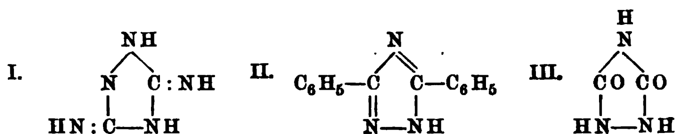
5. K. Auwers und A. Clos[9]) verwandelten die Benziloximhydrazoncarbonsäure in ein Triazon:



6. G. Pellizari[10]) machte Mittheilungen über das Guanazol (I), A. Pinner und N. Caro[11]) über das Diphenyltriazol (II):

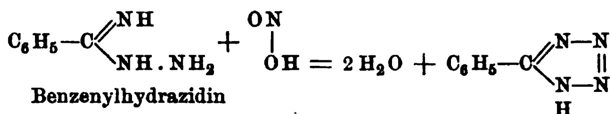
---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 261. — [2]) l. c. 279, 188. — [3]) l. c. 278, 274, 296; 279, 232. S. Gabriel und Th. Posner, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1143. L. Knorr, l. c., Ref. 685, 767, 813, 906. — [4]) R. v. Rothenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 783, 788, 790, 955, 1097. S. Ruhemann, l. c. 27, 1659, 2747. — [5]) E. Buchner und H. Witter, l. c. 27, 868. H. v. Pechmann, l. c. 27, 1890. — [6]) Höchster Farbwerke, Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 687. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1039, 1144. — [8]) l. c., S. 2208. — [9]) l. c., S. 1133. — [10]) Gazz. chim. ital. 24 (1), 481. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 989, 3275.

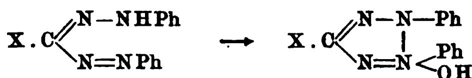


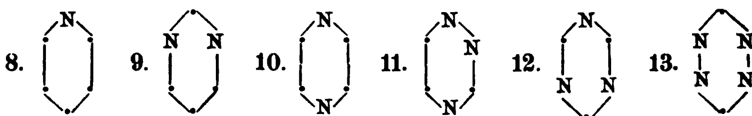
L. Thiele und O. Stange[1]) über das Hydrazodicarbonimid (III), G. Pellizari und G. Cuneo[2]) über den gleichen Körper, den sie Urazol nennen; geschwefelte Derivate desselben hat M. Freund[3]) dargestellt.

7. Tetrazole gewann A. Pinner[4]) nach folgender Gleichung:

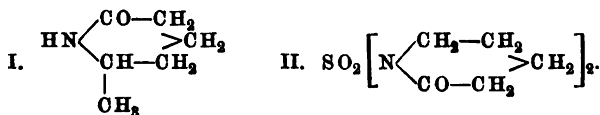


ferner H. v. Pechmann und P. Runge[5]) aus Formazylverbindungen:





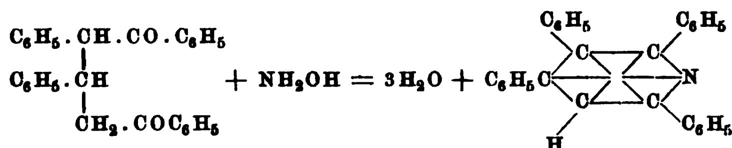
8. Als Repräsentanten des gesättigten Ringes seien aufgeführt das α-Methylpiperidon[6]) (I) und das Sulfopiperidon[7]) (II):



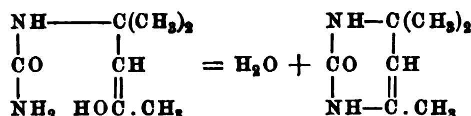
Der dreifach ungesättigte Ring wurde in einigen Fällen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 1,5-Diketone von E. Knövenagel[8]) dargestellt, z. B.:

---

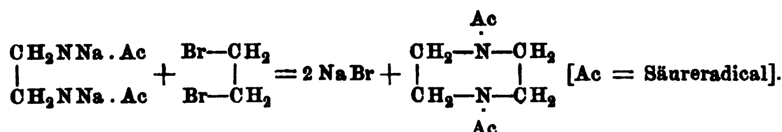
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. **283**, 16. — [2]) Annali di Chim. e di Farm. 1894, p. 260. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1774. — [4]) l. c. **27**, 985 und N. Caro, l. c. **27**, 3273. — [5]) l. c. **27**, 2920. — [6]) J. Zellner, Monatsh. f. Chem. **15**, 30. — [7]) A. Töhl und F. Framm, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2016. — [8]) Liebig's Ann. d. Chem. **281**, 35.



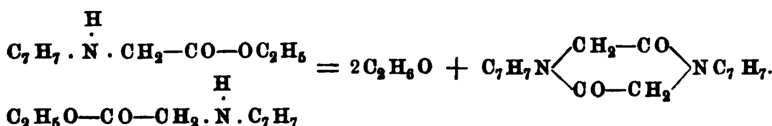
9. Harnstoffderivate des Diacetonamins hat W. Traube[1]) beschrieben, z. B.:



10. Piperazindarstellungen sind wiederum der Firma „Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)"[2]) patentirt worden, z. B.:



A. Mason und G. Winder[3]) gewannen aus Benzylglycocollester durch Kochen unter vermindertem Druck ein Piperazinderivat:

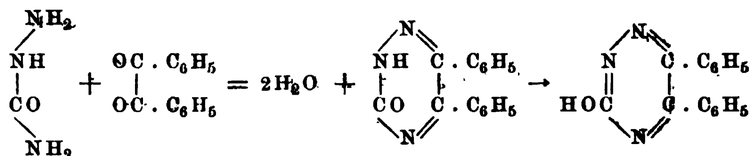


Die Elberfelder Farbenfabriken haben sich die Darstellung von Homologen des Pyrazins[4]) patentiren lassen. Frei von Pyridinen werden solche erhalten, wenn Glycerin mit den Ammonsalzen von Halogenwasserstoffsäuren unter Zusatz von kohlensaurem, carbaminsaurem, o-, m- oder pyrophosphorsaurem Ammonium destillirt wird. In vorwiegender Menge entsteht 2,5-Dimethylpyrazin und in geringer Menge ein Dimethyläthylpyrazin.

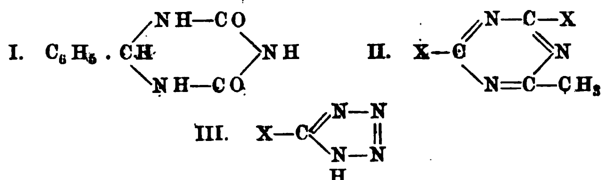
11. Aus Benzil und Semicarbazid gewannen J. Thiele und O. Stange[5]) ein Triazolin:

---

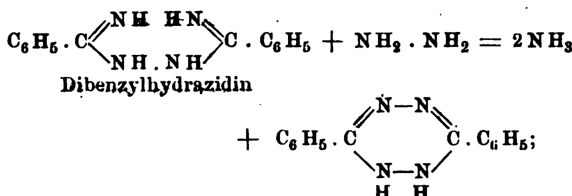
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 277. — [2]) l. c. 27, Ref. 349. — [3]) Journ. Chem. Soc. 1894 (1), S. 187. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 437, 812. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 283, 6.



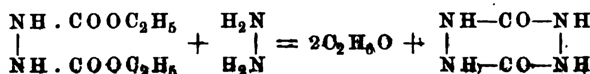
12. Dieser Typus liegt in dem von P. Biginelli[1]) aus Benzaldehyd gewonnenen Product (I), sowie in den Kyanidinen (II) vor, die A. Pinner und N. Caro[2]) bei dem Versuch, Tetrazolsäure (III) zu acetyliren, erhalten haben:

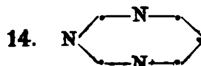


13. Tetrazine wurden dargestellt von A. Pinner[3]):



ferner von Th. Curtius und K. Heidenreich[4]) aus Hydrazidocarbonsäureester:

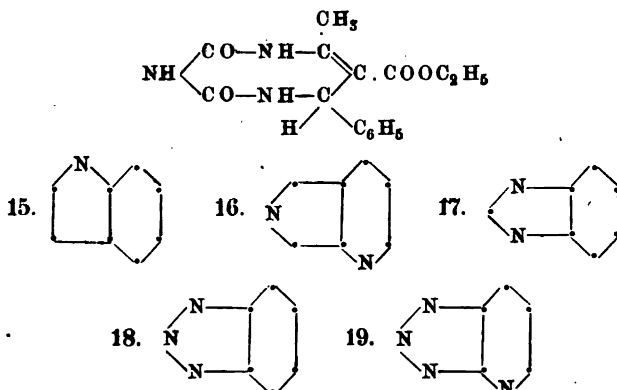




Dieser im Acetonylenbiuret[5]) anzunehmende Ring wird auch von P. Biginelli[6]) dem aus Benzaldehyd, Acetessigester und Biuret entstehenden Benzalbiuretamidocrotonsäureäther zu Grunde gelegt:

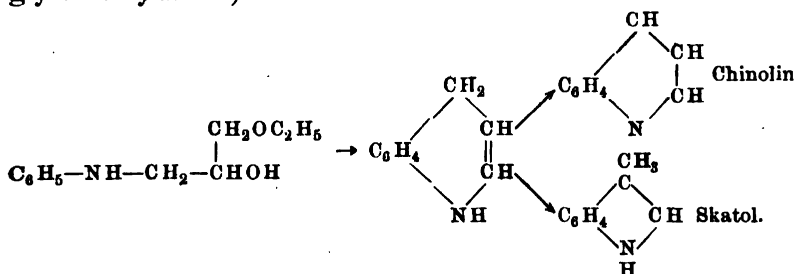
---

[1]) Gazz. chim. ital. 24 (1), 291. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3278. — [3]) l. c. 27, 987; vergl. S. 3273. — [4]) l. c. 27, 2684. — [5]) Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1567. — [6]) Gazz. chim. ital. 29 (1), 291.

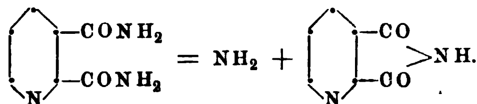


Combinationen dieser fünf- und sechsgliedrigen Systeme sind mehrfach neu dargestellt worden. Wir erwähnen:

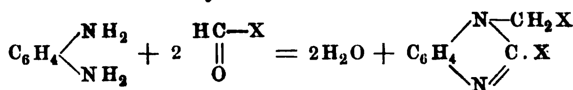
15. Die Bildung von Skatol neben Chinolin aus Phenylglycolinäthyläther [1]):



16. C. Engler [2]) führte das Chinolinsäurediamid in das Imid über:

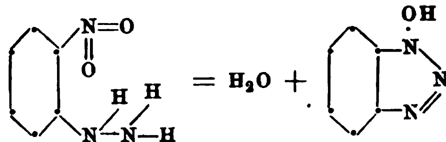


17. Aldehydine entstehen nach O. Hinsberg und F. Funcke [3]) aus o-Diaminen und Aldehyden:

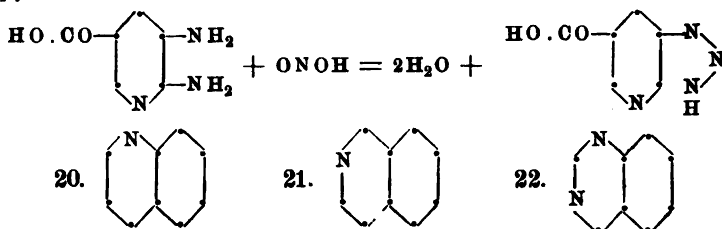


[1]) E. Bamberger und M. Kitschelt, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3421. — [2]) l. c. 27, 1788. — [3]) l. c. 27, 2187.

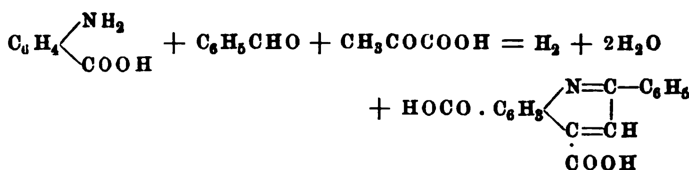
18. Azimidole erhielten R. Nietzki und E. Braunschweig[1]) aus o-Nitrophenylhydrazinen:



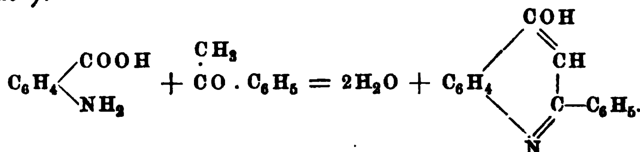
19. Dieser neue Typus liegt in der von W. Marckwald[2]) aus Diamidonicotinsäure (I) gewonnenen Azimidonicotinsäure (II) vor:



20. O. Döbner und H. Fettback[3]) constatirten, dafs von den drei Amidobenzoësäuren nur die Orthoverbindung mittelst Benzaldehyd und Brenztraubensäure in ein Chinolinderivat übergeführt werden kann:



Die Anthranilsäure liefert auch mit Acetophenon ein Chinolinderivat[4]):



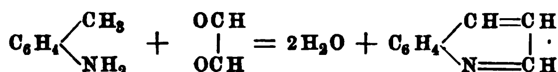
Ein solches entsteht ferner aus der Benzoyl-o-amidohexahydrozimmtsäure[5]):

---

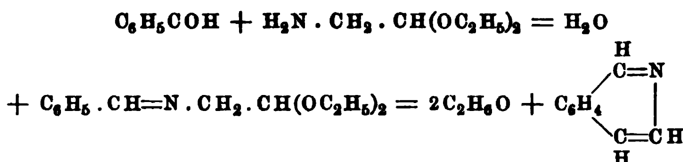
1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3381. — 2) l. c. 27, 1337. — 3) Liebig's Ann. d. Chem. 281, 1. — 4) St. Niementowski, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1396. — 5) E. Bamberger und S. Williamson, l. c. 27, 1472.



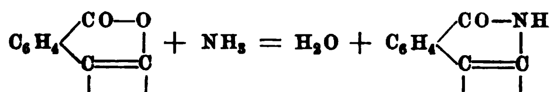
Mit Hülfe des Glyoxals erzeugte V. Kulisch[1]) aus o-Toluidin das Chinolin selbst:



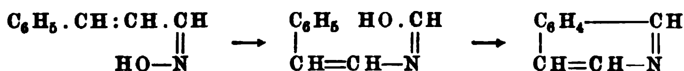
21. Isochinolinderivate erhielten C. Pomeranz[2]) aus Benzaldehyd und Aminacetal:



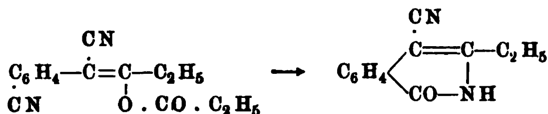
P. Fritzsch[3]) aus Ammoniak und Isocumarinkörpern:



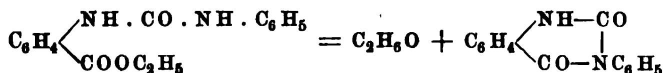
E. Bamberger und C. Goldschmidt[4]) aus Zimmtaldoxim:



F. Damerow[5]) aus Dipropionyl-o-cyanbenzylcyanid:



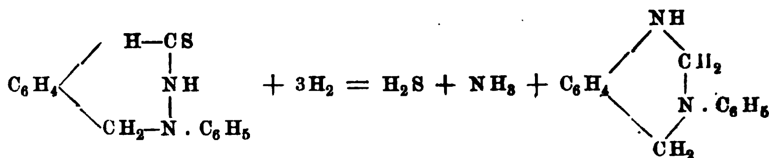
22. Chinazoline wurden dargestellt von C. Paal[6]) aus Phenylureïdobenzoësäureester:

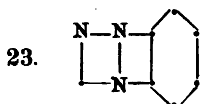
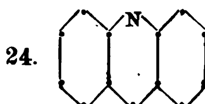
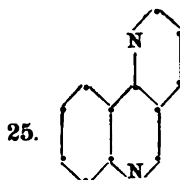


ferner von M. Busch[7]), der einen siebengliedrigen Ring in den sechsgliedrigen überführte:

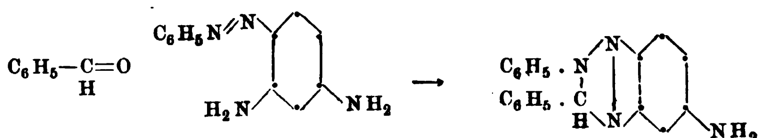
---

[1]) Monatshefte f. Chem. 15, 276. — [2]) l. c. 15, 299. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 436. — [4]) l. c. 27, 1954. — [5]) l. c. 27, 2232. — [6]) l. c. 27, 978. — [7]) l. c. 27, 2898; vergl. S. 3239.

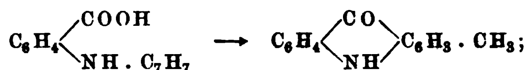


23.  24.  25. 

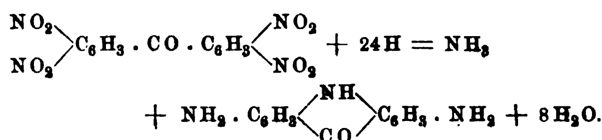
23. Die Erzeugung von Amidotriazinen des gezeichneten Typus hat sich die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation [1]) patentiren lassen. Chrysoïdine werden mit Aldehyden combinirt:



24. Acridone wurden mehrfach dargestellt, so z. B. von C. Gräbe [2]):



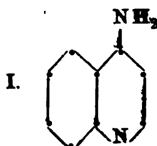
von M. Schöpff durch Reduction des Tetranitrobenzophenons [3]):

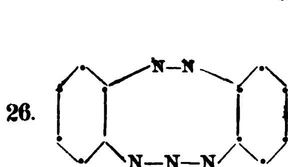


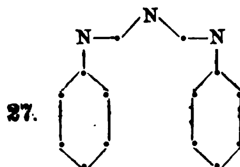
25. Chinochinolin hat W. Marckwald [4]) aus γ-Amidochinaldin (I) nach der Skraup'schen Reaction gewonnen:

---

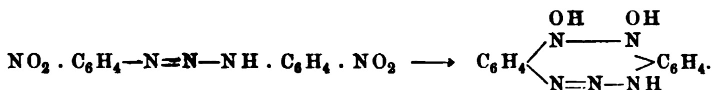
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 954. — [2]) und Schülern: Liebig's Ann. d. Chem. 279, 268. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2319; vergl. W. Städel, l. c. 27, 3362; C. Gräbe und Fr. Ullmann, l. c. 27, 3484. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 279, 20.



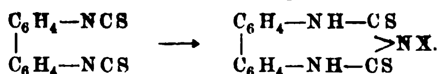




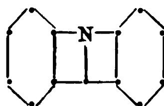
26. Die tricyklische Combination wird von B. Pawlewski[1]) im Reductionsproduct des p-Dinitrodiazoamidobenzols angenommen:

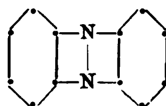


27. Die Combination des zwölfgliedrigen Ringes mit zwei sechsgliedrigen soll nach M. Jaffé[2]) in dem Einwirkungsproduct von Aminen auf Benzidinsenföl vorliegen:



Von den weiterhin dargestellten tetracyklischen Combinationen, wie sie z. B. im Acridin, in den Phenazinen

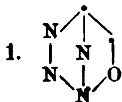


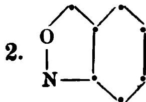


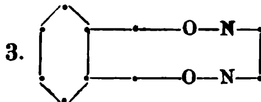
vorliegen, ist Besonderes nicht zu berichten.

VI. Sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe.

Hier traten bei den bi- und tricyklischen Combinationen neue Typen auf:



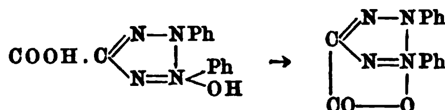




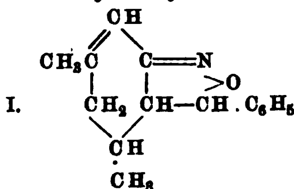
---

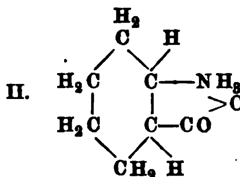
1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1566. — 2) l. c. 27, 1556.

1. Dieses System ist in dem Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure[1]) vorhanden:



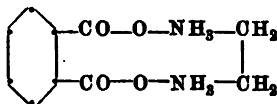
2. E. Knövenagel[2]) plaidirt dafür, dafs ein derartiger Ring in den Oximen ungesättigter Körper angenommen werden soll, z. B. beim Dimethylbenzylidenketo-R-hexen (I):

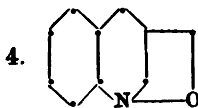


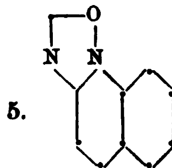


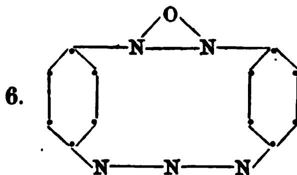
Auch in der Betaïnformel der Hexahydroanthranilsäure (II)[3]) würde ein analoges Gebilde vorliegen.

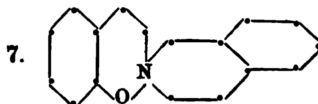
3. Ob das phtalsaure Aethylendiamin[4]) obiger Combination eines sechs- mit einem zehngliedrigen Ringe entspricht, erscheint noch zweifelhaft:







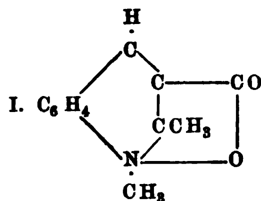


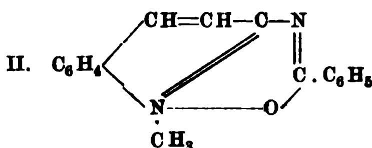


[1]) H. v. Pechmann und P. Runge, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2923. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 281, 119. — [3]) A. Einhorn und A. Meyenberg, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2470. — [4]) F. Anderlini, Atti d. R. Acc. d. Lincei 1894 [1], p. 293.

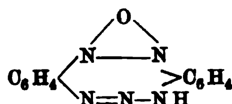
4. Diese Combination ist im Chinaldin-β-carbonsäuremethylbetaïn[1]) (I),

5. diese in dem aus Benzoylchlorid und Amidochinolinmethylhydroxyd entstehenden Benzenylamidoxim[2]) (II) anzunehmen:



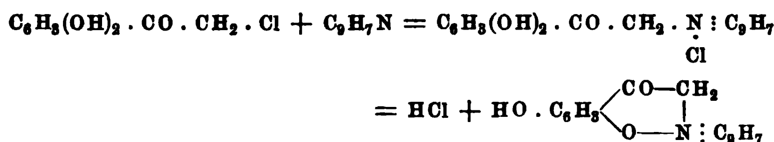


6. Das p-Diazoamidoazoxybenzol[3]), welches aus Dinitrodiazoamidobenzol (siehe oben sub 26) bei der Reduction mit alkoholischem Kali entsteht:



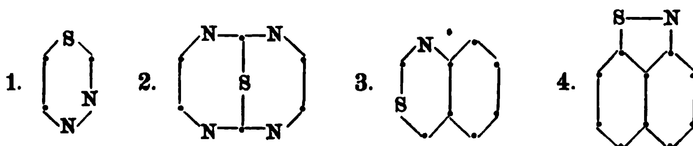
entspricht obigem Typus.

7. Diese tetracyklische Combination bildet sich nach M. Nencki[4]) aus dem bei der Einwirkung von Chinolin auf Chloracetobrenzcatechin entstehenden Chlorid:



$$C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_2 . Cl + C_9H_7N = C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_2 . \overset{\cdot}{N} \vdots C_9H_7$$
$$\qquad Cl$$
$$= HCl + HO . C_6H_3\langle\begin{matrix} CO—CH_2 \\ O——N \vdots C_9H_7 \end{matrix}$$

VII. Schwefel- und stickstoffhaltige Ringe.

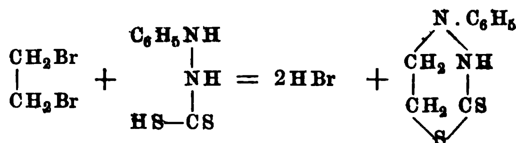


---

[1]) A. Claus und J. Steinitz, Liebig's Ann. d. Chem. 282, 127. — [2]) W. Roser, l. c. 282, 382. — [3]) B. Pawlewski, Ber. d. d. chem. Ges. 27 1567. — [4]) l. c. 27, 1970.

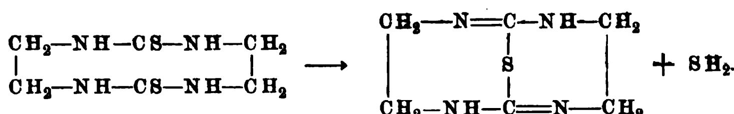
Diese neuen Typen werden auf folgenden Wegen erhalten:

1. Phenylthiopentahydro-1.3.4-diazthin[1]):

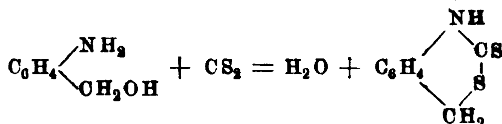


Phenylsulfocarbazinsäure.

2. M. Jaffé und B. Kühne[2]) nehmen an, dafs der aus Aethylendiamin und Thiophosgen entstehende Diäthylendithioharnstoff sich in ein solches System durch Austritt von Schwefelwasserstoff aus seiner tautomeren Form verwandelt:



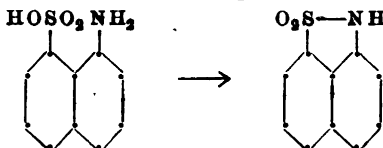
3. Cumothiazonderivate erzeugten C. Paal und O. Commerell[3]) aus Schwefelkohlenstoff und o-Amidobenzylalkohol:



Phenpenthiazol erhielten S. Gabriel und Th. Posner[4]) aus dem Oxazolkörper durch Phosphorpentasulfid:



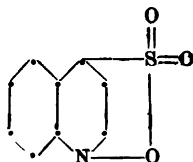
4. O. Dressel und R. Kothe[5]) wiesen nach, dafs in der „Peri"-Naphtylaminsulfosäure ein Ringschlufs eintritt:



[1]) M. Busch, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2509. — [2]) l. c. 27, 1665. — [3]) l. c. 27, 2427. — [4]) l. c. 27, 3519. — [5]) l. c. 27, 2137.

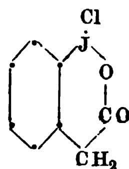
VIII. Sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige Ringe.

Von diesen sind schon mannigfache Combinationen bekannt. Neu erscheint das tricyklische System, welches A. Claus und J. Steinitz[1]) im Chinolin-ana-sulfosäure-methylbetaïn annehmen:

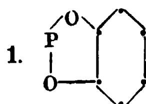


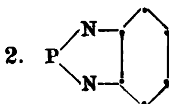
IX. Jod- und sauerstoffhaltige Ringe.

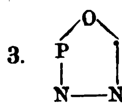
Zu der von V. Meyer[2]) entdeckten Combination des fünf- und sechsgliedrigen Ringes fügte W. Raum[3]) die Combination zweier sechsgliedriger Systeme im Chlorid der o-Jodosophenylessigsäure:



X. Phosphorhaltige Ringe.

1. 

2. 

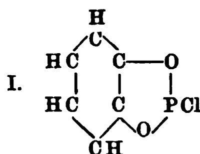
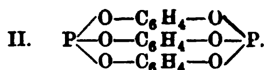
3. 

Diese verhältnifsmäfsig noch wenig bearbeitete Gruppe ist im abgelaufenen Jahre durch die gezeichneten drei neuen Typen bereichert worden.

1. Ph. Kunz[4]) erhielt aus Brenzcatechin und Phosphortrichlorid den Körper (I):

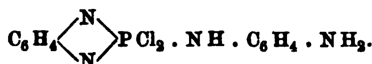
---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 282, 135. — [2]) Vergl. dieses Jahrbuch 1893, S. 205. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3232. — [4]) l. c. 27, 2570.

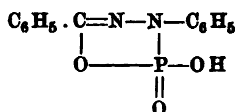
I.  II. 

Demselben System gehört der Phosphorigsäureester (II) des Brenzcatechins an[1]).

2. Aus Diaminen und Phosphorpentachlorid bilden sich nach O. Hinsberg[2]) die Körper:



3. Aus Benzoylphenylhydrazin, Phosphorpentachlorid und darauf folgende Einwirkung von Methylalkohol gewannen H. v. Pechmann und L. Seeberger[3]) das Lacton der s-Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure:



Gruppenreagentien.

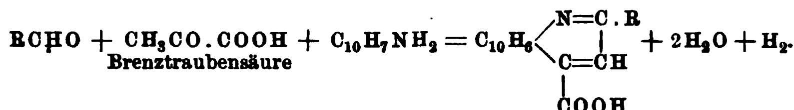
Kohlenwasserstoffe von benzenoïder Natur verbinden sich in manchen Fällen bekanntlich mit Pikrinsäure und anderen Nitrokörpern. W. Tilden und M. Forster[4]) untersuchten die Verbindungen des Pinens. Limonen, Dipenten und Camphen verbinden sich nicht mit Pikrinsäure.

Polyphenole liefern nach P. Cazeneuve[5]) indigblaue Zinklacke.

Welche Aldehyde und Ketone mit alkalischem Diazobenzol unter Färbungen reagiren, ist von E. Bamberger und J. Müller[6]) zusammengestellt worden. Dabei wurde auch aufgeklärt, inwieweit dem Diazobenzol ein diagnostischer Werth zukommt.

Als specifische Reaction auf Aldehyde bezeichnet O. Döbner[7]) die Synthese von α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren:

[1]) R. Anschütz und W. Posth, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2751. — [2]) l. c. 27, 2127. — [3]) l. c. 27, 2122. — [4]) Journ. Chem. Soc. 1893 [1], S. 1388. — [5]) Compt. rend. 118, 1046. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 147. — [7]) l. c. 27, 352, 2020.



Für die Zuckerprobe im Harn (nach Trommer) sind die Beobachtungen von Balke[1]) über Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper von Wichtigkeit.

Ueber die im Vorjahre erwähnten Verbindungen der Zuckerarten mit Amidoguanidin[2]) sind genauere Mittheilungen von H. Wolff[3]) erfolgt. Ferner berichtet H. Müller[4]) über die Verbindungen der Zucker mit p-Hydrazinodiphenyl, $C_6H_5 . C_6H_4 . NH . NH_2$, die meist nur geringe Neigung zum Krystallisiren zeigen und daher nicht zur Erkennung oder Isolirung des Zuckers brauchbar sind.

Eine gröfsere Bedeutung als Gruppenreagens kommt dem Semicarbazid zu. A. v. Baeyer[5]) gab eine detaillirte Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen mit den Ketonen:



sowie eine Uebersicht der in der Carvongruppe erhaltenen Körper. J. Thiele, von dem die Reaction herstammt, zeigte in Gemeinschaft mit O. Stange[6]), dafs die aus Semicarbazid und Acetessigester erhaltenen Körper (Carbazon, Pyrazolone) von Eisenchlorid verschieden gefärbt werden.

Ehe wir zu den Reactionen der stickstoffhaltigen Körper übergehen, wollen wir noch der Vorschrift gedenken, die A. von Baeyer[7]) ausgearbeitet hat, um Ketone durch die Darstellung von Pikraten der Amidoguanidinderivate zu isoliren.

Unter den „Nachweisreactionen" der Basen hat im abgelaufenen Jahre die Frage, ob die bekannte Chlorkalkreaction des Anilins diesem selbst eigen ist, oder von einem bisher unbekannten Begleiter des Anilins herrührt, viel Staub aufgewirbelt[8]). Der „Begleiter" ist bis dato noch nicht gefunden.

Eine Trennungsmethode der primären Aminbasen, Diamine der aromatischen und fetten Reihe, Diimide, deren Imidgruppen durch kohlenstoffhaltige Reste getrennt sind, von den secundären und tertiären Aminen haben sich A. Kossel und W. Schlömann[9]) patentiren lassen. Sie beruht darauf, dafs die Meta-

---

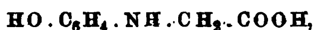
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 556. — [2]) Dieses Jahrb. 1893, S. 207. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 971. — [4]) l. c. 27, 3105. — [5]) l. c. 27, 1918. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 283, 10. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1919. — [8]) A. Hantzsch u. H. Freese, l. c. 27, 2529, 2966; A. Michaelis u. K. Louxemburg, l. c. 3007; vergl. Theer- und Farbenchemie; R. Nietzki, l. c., S. 3263. — [9]) l. c. 27, Ref. 55.

phosphate der letzten beiden Classen von Basen in Wasser bezw. Alkohol löslich, die der ersteren unlöslich sind.

Auf die Möglichkeit, zu erkennen, ob ein monoacidylirtes Phenylhydrazin in der α- oder β-Stelle substituirt ist, wies O. Widman[1]) hin: Ferrichlorid und concentrirte Schwefelsäure (Bülow'sche Reaction) färben nur die β-Derivate roth- bis blauviolett.

Wie die Blausäure als ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydrazone und Anilverbindungen zu verwenden ist, haben W. v. Miller und J. Plöchl[2]) dargethan.

Die Fähigkeit, als photographische Entwickler zu dienen, scheint durch das Vorhandensein gewisser Gruppen bedingt zu sein. Die der Firma J. Hauff[3]) ertheilten Patente lassen ersehen, dafs alkylirte Amidophenole und Glycine der Amidophenole, z. B.



$$HO.C_6H_4.NH.CH_2.COOH,$$

geeignet sind, das photographische Bild in Halogensilber enthaltenden Schichten zu entwickeln. Liefse sich nicht durch diese Reaction ein Nachweis solcher Amidoderivate erzielen?

Specielle Pyrazolonreactionen giebt R. von Rothenburg[4]) an und E. Schär[5]) zeigt, wie trotz mancher Aehnlichkeiten in den Reactionen Antifebrin nicht mit Strychnin oder Morphin verwechselt werden kann.

Um auch den quantitativen Reagentien gerecht zu werden, seien hier einige neuere Mittheilungen über

Bestimmungsmethoden

angeschlossen. Wir müssen uns selbstverständlich mit blofsen Hinweisen begnügen, da bei der Wiedergabe solcher Vorschriften keine Kürzungen zulässig sind.

Schwefel soll nach L. L. de Koninck und E. Nihoul[6]) in organischen Substanzen durch Aetzkalk und Calciumnitrat in Sulfat übergeführt werden.

Stickstoff in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten, nach der Kjeldahl'schen Methode zu bestimmen, ist nach M. Krüger[7]) gut möglich, wenn man mit Chromsäure oxydirt. Derselbe Autor giebt auch an, wie man bei Nitraten, Nitro- oder Nitrosoverbindungen den Stickstoff auf nassem Wege bestimmen kann.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2965. — [2]) l. c. 27, 1281. — [3]) l. c. 27, Ref. 153, 818. — [4]) l. c. 27, 782. — [5]) Arch. d. Pharm. 232, 240. — [6]) Monit. scientif. [4] 8, 504. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 609.

Fuselbestandtheile im Spiritus nachzuweisen und deren Menge zu bestimmen, ist nach M. Glasenapp[1]) mit Hülfe der seither üblichen „Schwefelsäureprobe“, die zur Zeit noch in Rufsland officiell ist, nicht möglich. Wie eine von dem gleichen Autor nachgewiesene Fehlerquelle (Kohlensäuregehalt) des „Roose'schen Verfahrens“ unschädlich gemacht werden kann, ist von ihm selbst[2]) dargethan worden. Hier sei auch noch auf eine ältere Arbeit von R. C. Schüpphans[3]) über die Alkohole des Fuselöls hingewiesen.

Substanzen, die molekulare Pikrate[4]) bilden, können nach F. W. Küster[5]) durch Zurücktitriren der Pikrinsäure acidimetrisch bestimmt werden.

Wie β-Naphtol jodometrisch zu bestimmen ist, zeigte der gleiche Autor[6]).

Ueber Glucosebestimmungen liegen Mittheilungen von F. Gaud[7]) vor, über die quantitativen Bestimmungen der Kohlehydrate solche von E. Schulze[8]).

Eine Methode, das an Stickstoff gebundene Alkyl nachzuweisen und zu bestimmen, haben J. Herzig und H. Meyer[9]) ausgearbeitet. Sie beruht darauf, dafs die Jodalkylate, z. B. des Pyridins und Chinolins, in der Hitze glatt in Jodalkyle und Basen zerfallen.

Endlich sei noch angeführt, dafs P. Balke[10]) eine Titrationsmethode für die Xanthinkörper ausgearbeitet hat, welcher die Benutzung der Fehling'schen Lösung zu Grunde liegt.

In dem Mafse, als sich die Ueberzeugung[11]) mehr und mehr Bahn bricht, dafs weitere Fortschritte auf dem Gebiete der organischen Chemie sich hauptsächlich durch quantitative Verfolgung der Reactionen würden erzielen lassen, wird auch das bisher stark vernachlässigte Gebiet der Bestimmungsmethoden organischer Körper besser bebaut werden.

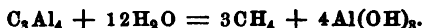
Die Nothwendigkeit, jene wichtigen Individuen oder Gruppen von Verbindungen, die in den obigen Capiteln nicht gut unterzubringen waren, in übersichtlicher Weise zum Schlusse unseren Lesern vorzuführen, veranlafst uns, in derselben Weise wie in den Vorjahren noch die wichtigsten Classen von organischen Verbindungen nach dem früher aufgestellten System Revue passiren zu lassen.

---

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1894, S. 344. — 2) l. c., S. 169. — 3) Journ. Amer. Chem. Soc. 14, 45. — 4) s. o. S. 252. — 5) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1101; vergl. Theer- u. Farbenchemie. — 6) l. c. 27, 1905. — 7) Compt. rend. 119, 478, 650. — 8) Chem.-Ztg. 1894, S. 527. — 9) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 319. — 10) Journ. f. prakt. Chem. 47, 549. — 11) Vergl. dieses Jahrb. 1891, (1), S. 120.

I. Kohlenwasserstoffe.

Methan entsteht bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf das Kohlenstoffaluminium[1]) (s. u.):



$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

Homologe des Methans wurden von L. Meyer[2]), Fr. Kluge[3]) und A. Hainlen[4]) dargestellt. Je nach der Temperatur verläuft die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Alkyljodide verschieden, indem bei höheren Temperaturen Spaltungen eintreten. So liefert z. B. secundäres Hexyljodid Butan[5]). Auch über die Verflüssigung der niederen Paraffine liegen Mittheilungen vor[6]).

Aethylen zerfällt in der Hitze je nach den Temperaturgraden in verschiedener Weise[7]). Zunächst entstehen Methan und Acetylen, letzteres polymerisirt sich in bekannter Weise:



$$3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4.$$

Bei Steigerung der Temperatur zerfällt das Methan in Wasserstoff und Acetylen:



$$2CH_4 = C_2H_2 + H_2$$

und schliefslich hört bei der Zersetzungstemperatur des Acetylens die Polymerisirung auf und das Acetylen zerfällt in Kohlenstoff und Wasserstoff, woraus sich für die Endgleichung des Zerfalles des Aethylens folgender Ausdruck ergiebt:



$$C_2H_4 = C_2 + 2H_2.$$

Acetylen, über dessen Explosivität im Gemisch mit Sauerstoff L. Meyer[8]) eine beachtenswerthe Warnung ergehen liefs, wird nach M. W. Travers[9]) aus Calciumcarbid dargestellt, letzteres aber aus Chlorcalcium, Gaskohle und Natrium gewonnen. Auf 1 g verwendetes Natrium wurden 240 ccm C_2H_2 erhalten.

Ueber die Calcium-, Strontium- und Baryumderivate des Acetylens $C_2\overset{II}{Me}$ liegen interessante Mittheilungen von H. Moissan[10]) vor, welcher dieselben im elektrischen Ofen darstellte. Der genannte Autor meint, dafs das Acetylencalcium bei seiner grofsen Reactionsfähigkeit und im Hinblick auf die Verbreitung der Calciumverbindungen in früheren geologischen Epochen eine Rolle bei der Festlegung des Kohlenstoffs gespielt haben könne.

---

[1]) H. Moissan, Compt. rend. 119, 16; vgl. Anorg. Chem. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2766, 2767. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 282, 215. — [4]) l. c. 282, 237. — [5]) Vergl. dieses Jahrb. 1893, S. 208. — [6]) l. c. u. K. Olszewski, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3315. — [7]) V. B. Lewes, Proc. of the Roy. Soc. 55, 90. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2764. — [9]) Proc. Chem. Soc. 1893, p. 15. — [10]) Compt. rend. 118, 501, 683; vgl. oben den Bericht über anorganische Chemie, sowie S. 137.

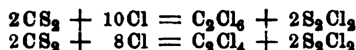
Die wichtigeren cyklischen Kohlenwasserstoffe haben wir schon oben [1]) bei den Ringschliefsungen besprochen.

II. Halogenverbindungen.

Die Darstellung von Tetrahalogenmethanen erzielten Robineau und Rollin [2]) dadurch, dafs sie auf Chloroform, Bromoform und Jodoform mit alkalischen Lösungen von Natriumhypochlorit, bezw. solchen von Natriumhypobromit oder Jodkalium enthaltendem Natriumhypochlorit einwirkten.

N. Collie [3]) zeigte, dafs Natriumhypobromit aus Phenol und Orcin relativ grofse, aus Alkohol, Aceton, Glycerin, Mannit, Zucker, Aepfel- und Citronensäure, ferner aus ungesättigten Säuren, Oxypyridinderivaten, Alkaloiden, Naphtalin-, Anthracenderivaten, auch aus Stärke, Cellusose und Holzsubstanz geringe Mengen Tetrabromkohlenstoff erzeugt.

Dafs Schwefelkohlenstoff durch Chlor schon bei 70 bis 90° theilweise im Sinne der Gleichungen:



$$2CS_2 + 10Cl = C_2Cl_6 + 2S_2Cl_2$$
$$2CS_2 + 8Cl = C_2Cl_4 + 2S_2Cl_2$$

zerlegt wird, hat V. Meyer [4]) nachgewiesen.

Einen neuen Chlorkohlenstoff, das Hexachlorbenzoldichlorid, $C_6Cl_6 . Cl_2$, erhielt E. Barral [5]) bei der Behandlung von Hexachlorphenol mit Phosphorpentachlorid. Die Verbindung schmilzt bei 159 bis 160° und zerfällt bei höherer Temperatur in Chlor und Hexachlorbenzol.

Ueber Bromderivate des Perchloräthylens berichtet A. Besson [6]):

C_2Cl_3Br	Siedep.	145—148°	Schmelzp.	— 12— 13°
$C_2Cl_3Br_3$	„		„	178—180°
$C_2Cl_2Br_2$	„	169—171°	„	1— 2°
$C_2Cl_2Br_4$	„	150° (Vacuum)	„	194—195°

Einige Jodidchloride hat C. Willgerodt [7]) beschrieben:

p-Jodphenyljodiddichlorid, $J . C_6H_4 . JCl_2$ . . .	Zersetzungsp.	gegen 150°
α-Naphtyljodidchlorid, $C_{10}H_7 . JCl_2$	„	30 bis 45°
β-Naphtyljodidchlorid, $C_{10}H_7 . JCl_2$	„	50 „ 61°

Dieselben dienten als Ausgangsmaterial zur Bereitung der Jodosoverbindungen [8]), die wir im folgenden Abschnitt IV behandeln werden.

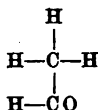
---

[1]) s. S. 228. — [2]) Monit. scientif. [4] 8, 341. — [3]) Journ. Chem. Soc. 1894, 1, 262. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3160. — [5]) Compt. rend. 118, 1049, s. o. S. 189. — [6]) l. c. 119, 87. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 592, 1790. — [8]) Vergl. dieses Jahrb. 1893, 3, 217.

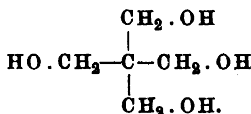
III. Sauerstoffhaltige Verbindungen.

1. Alkohole.

Die Synthese von mehrwerthigen Alkoholen aus Aldehyden und Ketonen mittelst Formaldehyd[1]) vollzieht sich, neuen Mittheilungen[2]) zufolge, nach einer festen Regel: Es treten nämlich so viele CH_2OH-Gruppen ein, als die den Gruppen COH bezw. CO benachbarten Kohlenstoffe Wasserstoffatome binden:

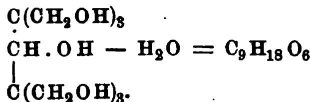


nimmt drei auf und wird „Penta-Erythrit“:

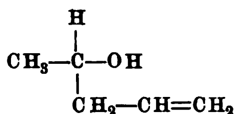


Die vierte CH_2OH-Gruppe entsteht durch Reduction der im Acetaldehyd enthaltenen CHO-Gruppe; dementsprechend wurde unter den Reactionsproducten Ameisensäure aufgefunden.

$CH_3.CO.CH_3$ liefert den Anhydro-Ennea-Heptit:



Ungesättigte Alkohole entstehen nach G. Wagner[3]) aus Aldehyden, Allyljodür und Zink, z. B. aus Acetaldehyd das Methylallylcarbinol:



Siedep. 115 bis 116° (750 mm).

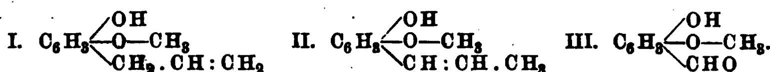
Einen neuen Alkohol gewannen ferner J. Bertram und H. Walbaum[4]) aus Campher. Dieser wird durch Essigsäure und kleinere Mengen Mineralsäure in einen Ester $CH_3CO.O.C_{10}H_{17}$ verwandelt, welcher bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilösung einen festen Alkohol, $C_{10}H_{18}$, liefert. Als isomer und sehr ähnlich dem Borneol wird er Isoborneol genannt.

---

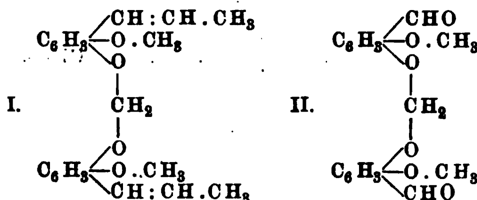
[1]) B. Tollens und Wigand, Liebig's Ann. d. Chem. 265, 316. — [2]) M. Apel und H. Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1087. — [3]) l. c. 27, 2434. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 1.

2. Aether.

Unter diesen hat im letzten Jahre lediglich das Eugenol (I) bezw. Isoeugenol (II) wegen seiner Beziehungen zum Vanillin (III) das Interesse der Chemiker erregt:

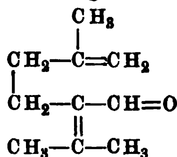


A. Einhorn und C. Frey[1]) fanden einen einfachen Uebergang von I zu II in der Kalischmelze bei 220°. A. Einhorn liefs sich die Darstellung von monomolekularen Säureestern des Isoeugenols mit anorganischen Säuren[2]) patentiren, da die Oxydation derselben zu Vanillinderivaten gewisse Vortheile hat. Endlich hat sich die Firma Périgne, Lesault u. Co. in Paris[3]) die Darstellung des Methylenbiisoeugenols (I) patentiren lassen, sowie die Oxydation desselben zu Methylenbivanillin II:



3. Aldehyde.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf die Aldehyde haben wir oben bei der Oxydation schon berichtet. Von speciellen Repräsentanten dieser Gruppen ist aufser der im Folgenden erwähnten Combination mit Alkoholradicalen der Aldehyd des Lemongrafs-Oels zu erwähnen, welchem nach den Studien von Ph. Barbier und L. Bouveault[4]) die folgende Constitution zukommen soll:

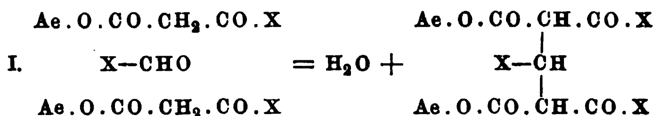


4. Ketone.

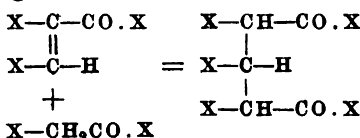
Die Synthese der 1,5-Diketone bewerkstelligt E. Knövenagel[5]) u. A. durch Zusammenlagerung von Aldehyden und Ketonsäureestern (I) bei Anwesenheit kleiner Mengen von Aminen (1/100 Mol.):

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2455; vergl. hierzu F. Tiemann, l. c., S. 2580. — [2]) l. c. 27, Ref. 681. — [3]) l. c. 27, Ref. 812, 928. — [4]) Compt. rend. 118, 1050. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 281, 28.

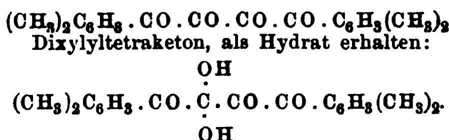


Der genannte Autor hat auch die von A. Michael[1]) herrührende Synthese weiter ausgebildet:



Tetraketone und Derivate derselben sind von H. G. Söderbaum[2]) dargestellt worden, z. B.:

$(CH_3)_2C_6H_3.CO.CO.CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$
Dixylyltetraketon, als Hydrat erhalten:



5. Aldehyd- und Keton-Alkoholcombinationen (Zuckergruppe).

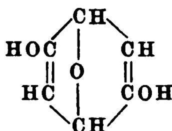
Auch im letzten Jahre verdanken wir wieder E. Fischer eine Reihe interessanter Untersuchungen: Ueber die Verbindungen der Zucker mit den mehrwerthigen Phenolen[3]); Zwei neue Hexite und die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit dem Bittermandelöl[4]); Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen[5]); Einige synthetische Glucoside[6]); Einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe[7]); Einfluſs der Configuration auf die Wirkung der Enzyme[8]) und endlich eine Abhandlung, betitelt: „Synthesen in der Zuckergruppe". Diese letztere ist eine Ergänzung des von E. Fischer früher in der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages über das gleiche Thema[9]) und giebt unter Berücksichtigung des inzwischen vervollständigten Experimentalmaterials eine treffliche Uebersicht über das interessante Gebiet. Die Anführung der einzelnen Capitel, auf die wir uns des Raumes wegen beschränken müssen, läſst die Reichhaltigkeit des Stoffes erkennen: 1. Experimentelle Methoden; 2. Augenblicklicher Zustand der Zuckergruppe; 3. Stereochemie der Zuckergruppe; 4. Configuration der Zucker; 5. Nomenclatur; 6. Einfluſs

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 35, 349; 37, 522. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 658. — [3]) Gem. mit W. L. Jennings, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1355. — [4]) l. c., S. 1524. — [5]) Gem. mit H. Thierfelder, l. c., S. 2031. — [6]) Gem. mit L. Beensch, l. c., S. 2478. — [7]) l. c., S. 2486. — [8]) l. c., S. 2985. — [9]) Vergl. dieses Jahrb. 1891, 1, 118.

der Configuration auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften; 7. Bedeutung der stereochemischen Resultate für die Physiologie. Auf diese letztere Frage werden wir am Schlusse unseres diesjährigen Berichtes noch etwas specieller eingehen.

Auch von anderen Forschern sind werthvolle Beiträge zur Kenntnifs dieser Gruppe geliefert worden. So erhielt W. A. van Ekenstein[1]) ein stereoisomeres zweites Methylglucosid, M. Schulz und B. Tollens[2]) berichten über Verbindungen des Formaldehydes mit den mehrwerthigen Alkoholen (Mannit etc.), E. Schunck und L. Marchlewski[3]) veröffentlichen Studien über einige natürliche Zuckerarten, G. de Chalmot[4]) discutirt die Bildung der Pentosane in den Pflanzen, E. Schulze und S. Frankfurt[5]) zeigen, wie sehr der Rohrzucker in den Pflanzensamen verbreitet ist, dafs sich Raffinose im Keime des Weizenkornes findet, und dafs aus den Stengeln der Roggenpflanzen sich krystallisirtes Lävulin isoliren läfst. Endlich haben J. Brand[6]), sowie H. Kiliani und M. Bazlen[7]) Beiträge zur Kenntnifs des Maltols geliefert, dem vielleicht die Constitution



zukommt, wonach es in die Classe der Aetheralkohole einzureihen wäre. Das Maltol ist ein im Farbmalz vorkommender Körper, welcher mit Eisenchlorid eine der Salicylsäurereaction sehr ähnliche Färbung giebt.

6. Säuren und Derivate.

Wir weisen zunächst auf die Studien von F. Stohmann[8]) und seinen Schülern über den Wärmewerth der aliphatischen Säuren hin, ferner auf die Studien, die A. Lieben[9]) im Verein mit zahlreichen Schülern über die Beziehungen zwischen der Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze angestellt hat.

Die Kohlensäure, ihr Hydrat[10]), sowie die Ueberkohlensäure[11]) dürften in erster Linie den „Anorganiker“ interessiren.

Die Gewinnung von Citronensäure durch Spaltung des Zuckers mittelst „Citromyces Pfefferianus“ und „Citromyces glaber“

---

[1]) Rec. trav. chim. 13, 183. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1892. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 349. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27. 2722. — [5]) l. c. 27, 62. — [6]) l. c. 27, 806. — [7]) l. c. 27, 3115. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 99. — [9]) Monatsh. f. Chem. 15, 404. — [10]) P. Villard, Compt. rend. 119, 368. — [11]) A. Bach, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 340.

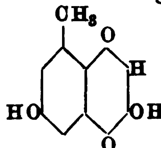
ist von C. Wehmer[1]) genauer beschrieben; bekanntlich ist ein Verfahren zur technischen Gewinnung der Säure auf diesen Vorgang begründet.

Zur Kenntnifs der Isozuckersäure hat F. Tiemann[2]) weitere Beiträge geliefert.

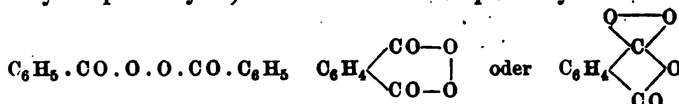
Auch im letzten Jahre ist über die Camphersäure[3]) reichlich gearbeitet worden, ohne dafs die Frage nach ihrer Constitution bezw. Configuration definitiv gelöst worden wäre. Bisher sind vierzehn Formeln für diesen Körper discutirt worden.

Die Campholsäure ist von Guerbet[4]), die Lauronolsäure (Isolauronolsäure) von W. Königs und C. Meyer[5]), sowie von O. Aschan[6]) studirt worden.

Die Carminsäure, deren Chemie durch die Untersuchung von v. Miller und Rohde[7]) gefördert wurde, haben E. Schunck und L. Marchlewski[8]) neuerdings bearbeitet, sie adoptiren die von den zuerst genannten Autoren aufgestellte Constitutionsformel:



Als Derivate der Säuren sind auch einige Superoxyde zu betrachten, die im letzten Jahre dargestellt wurden, so das Benzoylsuperoxyd[9]) und das Phtalsuperoxyd:



Wir schliefsen diese nothwendigerweise sehr gekürzte Uebersicht über die sauerstoffhaltigen Körper mit der alphabetischen Anführung der neuerdings studirten Verbindungen, die noch nicht mit Sicherheit in das System eingereiht werden können:

Brasilin. C. Schall[10]) hat die Alkylirung der vier Brasilinhydroxyle zum ersten Male der Reihe nach durchgeführt und das Brasilin reducirt.

Cholesterin. J. Mauthner und W. Suida[11]) haben Dichloride und Dibromide des Cholesterins gewonnen, ferner salpetrige Säure

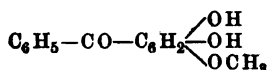
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 78. — [2]) l. c. 27, 118. — [3]) Vergl. P. Walden's Literaturübersicht in meinem Handbuch der Stereochemie; ferner: O. Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2001; L. Balbiano, l. c., S. 2133. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11, 426 ff. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3467. — [6]) l. c., S. 3504. — [7]) l. c. 26, 2647. — [8]) l. c. 27, 2979; vergl. Theer- und Farbenchemie. — [9]) H. v. Pechmann und L. Vanino, l. c. 27, 1511; E. Erlenmeyer jun., l. c. 27, 1959. — [10]) l. c. 27, 524. — [11]) Monatsh. f. Chem. 15, 85, 362.

auf das Cholesterin einwirken lassen. Ob dem Körper die Formel $C_{27}H_{44}O$ zukommt, läfst sich noch nicht mit apodiktischer Bestimmtheit sagen.

Chrysin, ein von Piccard in den Pappelknospen aufgefundener gelber Farbstoff, scheint dem Euxanthon ähnlich constituirt zu sein[1]).

Cotoin. G. Ciamician und P. Silber[2]) haben ihre Studien über die in den Cotorinden enthaltenen krystallinischen Bestandtheile zu einem gewissen Abschlufs gebracht und geben eine Uebersicht über die Constitutionsverhältnisse; danach stellt das Cotoin selbst den Benzophloroglucinmonomethyläther dar:

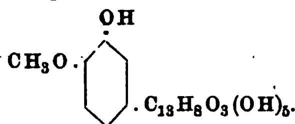


Maclurin. Die Acetylirung haben G. Ciamician und P. Silber[3]), die Benzoylirung E. König und St. v. Kostanecki[4]) vorgenommen:



Santonin. S. Cannizzaro discutirte aufs Neue die Constitution[5]).

Scoparin. Die mühevollen Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser Pflanzenstoffe haben nach den Mittheilungen von G. Goldschmiedt und F. v. Hemmelmayr[6]) bisher zu folgender Auflösung der Formel geführt:



IV. Halogen- und sauerstoffhaltige Verbindungen.

Unter diesen haben in der letzten Zeit besonders die Jodoso-, Jodo- und Jodoniumkörper das Interesse der Chemiker beschäftigt.

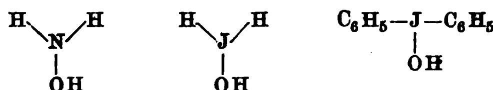
C. Willgerodt[7]) sowohl als V. Meyer[8]) haben ihre Studien fortgesetzt. Ersterer beschrieb:

---

[1]) G. Darier, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 21. — [2]) l. c. 27, 408, 1497; vergl. O. Hesse, l. c., S. 1182; Liebig's Ann. d. Chem. 282, 191. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1627. — [4]) l c., S. 1996. — [5]) l. c. 27, 530. — [6]) Monatsh. f. Chem. 15, 360. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 466. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 592, 1790, 1826, 1903, 2328; vergl. Ref. 55.

α- und β-Jodosonaphtalin	$C_{10}H_7.JO$
p-Jodjodosobenzol	$J.C_6H_4.JO$
p-Jodjodobenzol	$J.C_6H_4.JO_2$
p-Jodphenyljoddiacetat	$J.C_6H_4.J<^{OCOCH_3}_{OCOCH_3}$
p-Dijodosobenzol	$JO.C_6H_4.JO$ und
p-Dijodobenzol	$JO_2.C_6H_4.JO_2$
Jodosopseudocumol	$(CH_3)_3.C_6H_2.JO$ und
Jodopseudocumol	$(CH_3)_3.C_6H_2.JO_2$
m-Jodosobenzoësäure	$COOH.C_6H_4.JO$ und
m-Jodobenzoësäure	$COOH.C_6H_4.JO_2$
p-Jodosobenzoësäure	$COOH.C_6H_4.JO$ und
p-Jodobenzoësäure	$COOH.C_6H_4.JO_2$.

V. Meyer[1]) hat die Jodosoverbindungen durch Schwefelsäure in Jodhydrate einer neuen Classe von Basen verwandelt, die sich von einer dem Typus des Hydroxylamins analogen Jodbase ableitet:

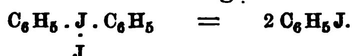


Diese Jodoniumbasenderivate haben grofse Aehnlichkeit mit den Thalliumverbindungen. Die Salze sind giftig[2]). Jodide der Basen entstehen auch nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + AgOH = AgJO_3 + (C_6H_5)_2.J.OH,$$

wenn man das Reactionsgemisch nach erfolgter Umsetzung mit schwefliger Säure versetzt und den Rest durch Jodkalium ausfällt. Das Jodid zerfällt beim Erhitzen folgendermafsen:



$$C_6H_5.\underset{J}{J}.C_6H_5 = 2\,C_6H_5J.$$

Auf die cyklischen Jodverbindungen, die wir oben bei den Ringen behandelten, sei hier noch einmal hingewiesen.

V. Stickstoffhaltige Verbindungen.

Zu einer zusammenhängenden Besprechung haben wir uns für diese Stelle eine Gruppe von Arbeiten aufgehoben, aus der zwar schon naturgemäfs das Eine oder Andere in den vorhergehenden Capiteln erwähnt werden mufste, die aber doch besser gewürdigt werden kann, wenn man sie nach den Autoren anordnet. Es handelt sich im Wesentlichen um kürzere oder längere Stickstoffketten, mit denen sich besonders E. Bamberger, Th. Curtius, H. v. Pechmann und J. Thiele beschäftigt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 432, 508, 1596; vergl. l. c., Ref. 930. — [2]) l. c. 27, 1599.

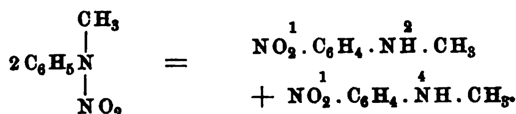
haben. Bamberger's neue in Verein mit mehreren Schülern durchgeführte Studien haben mehrfach durch A. Hantzsch theoretisirende und experimentirende Begleitung erfahren.

E. Bamberger[1]) hat zunächst die Diazobenzolsäure, die aus Diazobenzol bei der Oxydation entsteht und die als Anilid der Salpetersäure (I) aufgefafst werden kann, zu Phenylhydrazin (II) reducirt:



$$\text{I. } C_6H_5NH{-}NO_2 \longrightarrow \text{II. } C_6H_5NH{-}NH_2.$$

Der Methylester der Säure I geht leicht in ein Gemenge zweier Methylnitroaniline über:

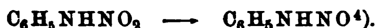


$$2\,C_6H_5N(CH_3)(NO_2) = \overset{1}{NO_2}.C_6H_4.\overset{2}{NH}.CH_3 + \overset{1}{NO_2}.C_6H_4.\overset{4}{NH}.CH_3.$$

Die Orthoverbindung überwiegt[2]). Die Diazobenzolsäure selbst geht hauptsächlich in o-Nitroanilin über.

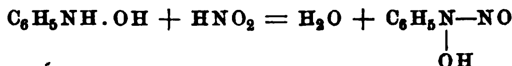
Aufser diesen Umlagerungen ist aber von Bedeutung geworden die Isomerisation der Diazoverbindungen, über deren Deutung, wie oben[3]) angeführt, zwischen E. Bamberger und A. Hantzsch lebhaft debattirt wurde.

Die Diazobenzolsäure wurde ferner zu Isodiazobenzol reducirt:



$$C_6H_5NHNO_2 \longrightarrow C_6H_5NHNO\text{[4]).}$$

Das Nitrosamin des Phenylhydroxylamins[5])



$$C_6H_5NH.OH + HNO_2 = H_2O + C_6H_5N(OH){-}NO$$

ist mit der Diazobenzolsäure isomer.

Isodiazoverbindungen konnten bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 13 aromatische Basen[6]) erhalten werden.

Th. Curtius[7]) hat mehrfach mit seinen Schülern Synthesen mittelst des Hydrazinhydrates ausgeführt, von denen die Erzeugung der Harnstoffderivate:



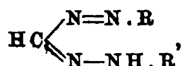
$$NH_2.CONHNH_2;\ NH_2.CO.NHNH.CONH_2;\ NH_2NH.CO.NHNH_2$$

hervorgehoben sei.

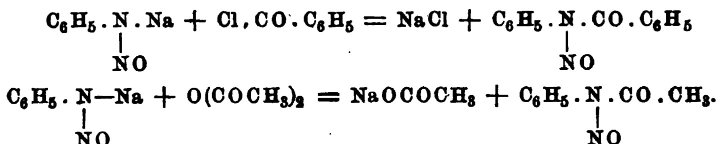
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 156, 161, 359, 584, 668, 679, 914, 1179, 1273, 1347, 1432, 1553, 1948, 2582, 2930, 3412; vergl. auch Theer- und Farbenchemie. — [2]) l. c., S. 361. — [3]) Siehe S. 163. — [4]) Vergl. hierzu C. Schraube und C. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 514, ferner 672. — [5]) l. c. 27, 1553. — [6]) l. c., S. 1949. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 241, 275, 295, 508, 531; Ber. d. d. chem. Ges. 27, 55, 773.

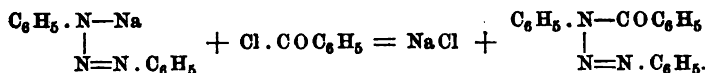
H. v. Pechmann beschäftigte sich mit den Formazylverbindungen[1]):



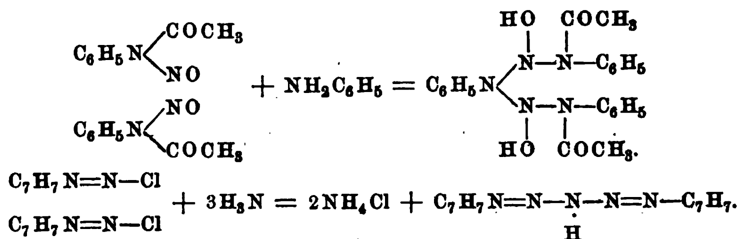
mit den aromatischen Diazoverbindungen und Nitrosaminen, die folgender Umsetzung fähig sind:



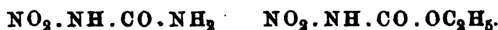
Aehnlich läßt sich nach W. Beckh und J. Tafel[2]) das Diazoamidobenzol benzoyliren:



Besonders interessant erscheint die von H. v. Pechmann und L. Frobenius[3]) dargestellte neue offene Stickstoffkette von fünf Gliedern:



Da die Thiele'schen Arbeiten über das Semicarbazid schon oben erwähnt sind, sei hier noch auf die von dem genannten Autor und A. Lachmann[4]) dargestellten neuen Nitramine des Harnstoffs und des Urethans hingewiesen:



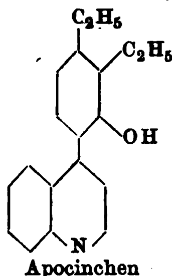
Die neueren cyklischen Stickstoffverbindungen sind, so weit deren Constitution klar ist, schon oben bei den Ringen abgehandelt. Hier soll noch eine Uebersicht, in alphabetischer Reihe wie im Vorjahre, folgen über die Pflanzenbasen.

---

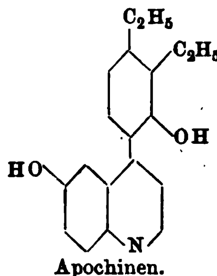
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 320, 1679, 1693, 1699, 2920. — [2]) l. c., S. 2315. — [3]) l. c., S. 703, 899. — [4]) l. c., S. 1529.

Aconitin. Demselben ertheilen M. Freund und P. Beck[1]) die Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}$, während W. R. Dunstan und F. Carr[2]) den Ausdruck $C_{33}H_{45}NO_{12}$ aufstellen.

Apocinchen und **Apochinen.** Die Constitution dieser beiden Spaltungsproducte des Cinchens und Chinens faſst W. Königs[3]) folgendermaſsen auf:



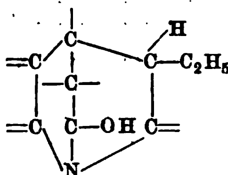
Apocinchen



Apochinen.

Artemisin, ein Begleiter des Santonins im Samen von Artemisia maritima, ist vermuthlich als ein Oxysantonin, $C_{15}H_{18}O_4$, anzusehen[4]).

Cinchonin. W. v. Miller und G. Rohde[5]) suchten ihre Ansicht, daſs der sogenannten zweiten Hälfte der Chinaalkaloide die Constitution:

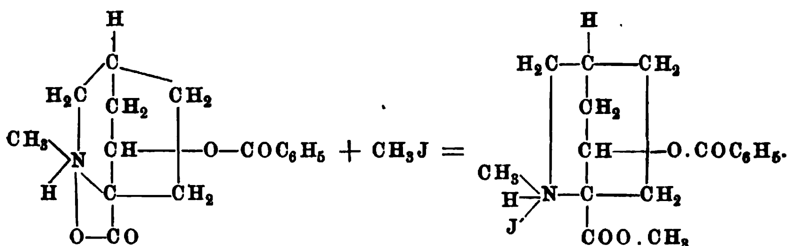


zukomme, experimentell zu stützen. W. Königs[6]) hat sein Studium über Merochinen, Cincholoipon, Cinchotin, Hydrocinchonin fortgesetzt und A. Claus[7]) Alkylderivate substituirter Cinchoninsäuren dargestellt.

Cocaïn (Ecgonin). Aus den Mittheilungen A. Einhorn's[8]) entnehmen wir, daſs dem Ecgonin eine betaïnartige Constitution zugeschrieben wird; wie aus dem Benzoylecgonin mit Zugrundelegung der Betaïnformel durch Jodmethyl Cocaïnjodhydrat entsteht, symbolisirt folgendes Schema:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 433, 720; vergl. W. R. Dunstan, l. c., S. 664 und Journ. Chem. Soc. 1894 (1), S. 176. — [2]) l. c., S. 290. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 901. — [4]) Ber. d. Firma E. Merck 1894, S. 3. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1187, 1279. — [6]) l. c., S. 1501, 2290. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 282, 85. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1874, 2439, 2960.



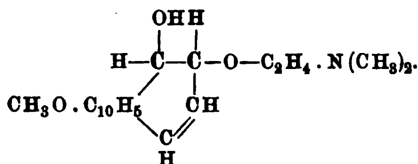
Conhydrin und seine Beziehungen zum Pseudoconhydrin hat C. Engler[1]) zu studiren begonnen.

Coniin. R. Wolffenstein[2]) und A. Ladenburg[3]) discutiren die Reinheit der zu den optischen Messungen verwendeten Präparate.

Granatin. G. Ciamician und P. Silber[4]) haben ihre im Vorjahre hier schon erwähnten Studien fortgesetzt und nunmehr folgende Derivate des Granatonins dargestellt:

Granatonin	$C_8H_{12}O.NCH_3$
Granatolin	$C_8H_{13}OH.NCH_3$
Granatenin	$C_8H_{12}NCH_3$
Granatanin	$C_8H_{14}NCH_3$
Norgranatolin	$C_8H_{13}OH.NH$
Norgranatenin	$C_8H_{12}NH$
Norgranatanin	$C_8H_{14}NH$.

Morphin. L. Knorr[5]) hat zwei optisch isomere, nicht im Verhältnifs von Antipoden stehende Methylmorphetine dargestellt, die durch die asymmetrischen C-Atome des folgenden Constitutionsschemas ihre Erklärung finden:



Nicotin. Sowohl A. Pinner[6]) als F. Blau[7]) haben ihre Studien fortgesetzt, die indefs nicht gut im Auszuge wiedergegeben werden können.

Pauçin ist das Alkaloid der Pauçonüsse, der Früchte von der im Congogebiete einheimischen Pentaclethra macrophylla. Nach

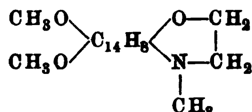
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1775, 1779 (gem. m. F. W. Bauer und A. Kronstein). — [2]) l. c., S. 2611, 2615. — [3]) l. c., S. 3062. — [4]) l. c., S. 2850. — [5]) l. c., S. 1144. — [6]) l. c., S. 1053, 2861. — [7]) l. c., S. 2535.

E. Merck[1]) spalten sowohl Salzsäure als Kalilauge Dimethylamin ab. Die Formel $C_{27}H_{39}N_5O_5 + 6^1/_2 H_2O$ steht noch nicht fest.

Scopolamin. Derivate desselben haben E. Schmidt[2]) und E. Merck[3]) dargestellt.

Thebaïn. Diese aus dem Opium von Thiboumery isolirte Base steht nach M. Freund[4]) in naher Beziehung zum Morphin, wie auch folgende Formel ersehen läſst:



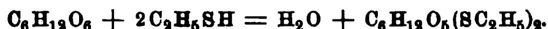
Tropeïne. Neue Säureester des Tropins wurden von E. Merck[5]) dargestellt und zwar mit Fettsäureresten. Unter diesen zeigt das Lactylderivat zwar ebenso wie die übrigen keine mydriatische Wirkung, wohl aber einen wohlthätigen Einfluſs auf die Herzthätigkeit.

Vellorin, ein Alkaloid aus der in Brasilien als Fiebermittel gebrauchten Pereirorinde, haben M. Freund und Ch. Fauvet[6]) näher untersucht. Dasselbe hat die Formel $C_{23}H_{28}N_2O_4$.

VI. Schwefel- (selen-, tellur-) haltige Verbindungen.

Ueber die Geruchsverhältnisse der Alkylsulfide stellte J. Finckh[7]) Beobachtungen an, aus denen hervorgeht, daſs der den Schwefeläthern zugeschriebene widerwärtige Geruch von fremden Stoffen herrührt, die beim Erhitzen mit Kupferpulver zerstört oder entfernt werden können.

Mercaptale der Zuckergruppe hat E. Fischer[8]) dargestellt. Sie bilden sich nach der Gleichung:



$$C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_5SH = H_2O + C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2.$$

Thioderivate der aromatischen Reihe sind von F. Loth und A. Michaelis[9]) mittelst Thionylchlorid gewonnen worden, z. B. Thioanisol, $CH_3O.C_6H_4.S.C_6H_4.O.CH_3$, ferner von M. Schiller-Wechsler[10]) und R. Henriques[11]). Das patentirte Thiodinaphtyloxyd = Dioxydinaphtyldisulfid, $HOC_{10}H_6.S.S.C_{10}H_6OH$ wurde als pharmaceutisches Mittel bei Hautkrankheiten benutzt.

---

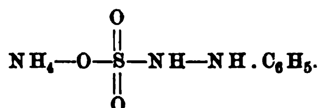
[1]) Merck's Bericht über das Jahr 1894, S. 11. — [2]) Arch. d. Pharm. 232, 409. — [3]) l. c. 1894, S. 15. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2961. — [5]) l. c. 1894, S. 7. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 282, 247. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1239. — [8]) Ibid. 27, 673. — [9]) Ibid. 27, 2540. — [10]) Ibid. 27, 3448. — [11]) Ibid. 27, 2998.

Derivate des Restes SO beschrieb J. Klieeisen [1]) als Thionylverbindung der Hydrazine, z. B.:



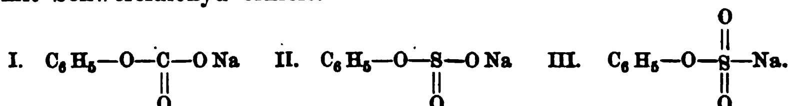
$$R \cdot C_6H_4 \cdot NH{-}N{=}S{=}O.$$

C. Paal und F. Kretschmer [2]) haben Abkömmlinge der Amidosulfone dargestellt, z. B.:



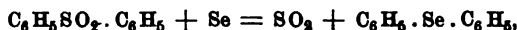
Sulfone: $R{-}SO_2{-}R$ sind mehrfach dargestellt worden, so von P. Genvresse [3]), L. Fr. Rosengren [4]), R. Otto [5]), O. Hinsberg [6]).

Als Derivat der schwefligen Säure erscheint die Verbindung III, welche C. Schall [7]) statt der nach Analogie von I erwarteten Verbindung II bei der Umsetzung von Phenolnatrium mit Schwefeldioxyd erhielt:



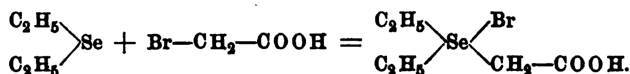
Gemischte fettaromatische Ester der Schwefelsäure haben sich die Elberfelder Farbenfabriken patentiren [8]) lassen.

Von **Selen**-Verbindungen seien erwähnt: Diphenylselenid [9]):

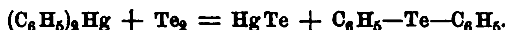


$$C_6H_5SO_2 . C_6H_5 + Se = SO_2 + C_6H_5 . Se . C_6H_5,$$

ferner die Selenetine, die Carrara [10]) gewann z. B. aus Aethylselenid und Bromessigsäure:



Telluride stellten F. Krafft und R. E. Lyons [11]) nach folgender Gleichung dar:



$$(C_6H_5)_2Hg + Te_2 = HgTe + C_6H_5{-}Te{-}C_6H_5.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2549. — [2]) l. c. 27, 1241. — [3]) Bull. Soc. Chim. [3] 11, 501. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 888. — [5]) l. c. 27, 3055 u. Liebig's Ann. d. Chem. 283, 188. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3259. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 241. — [8]) D. R.-P. 75456; Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 814. — [9]) F. Krafft u. R. E. Lyons, l. c. 27, 1761. — [10]) Gazz. chim. ital. (2), 173. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1768.

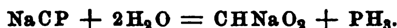
VII. Bor-, Phosphor-, Arsenverbindungen.

Die drei genannten Elemente haben mit dem Stickstoff die Dreiwerthigkeit gemein. Man sollte also vielfach Analogien unter den Verbindungstypen finden. Neuerdings hat A. Michaelis[1]) neue aromatische **Bor**verbindungen dargestellt, von denen, wie oben (S. 165) erwähnt, die β-Naphtylborsäure in zwei Modificationen auftritt. Der leichte Uebergang beider Formen in einander legt den Gedanken an Tautomerie nahe, so dafs vielleicht die Analogie der drei in der Capitelüberschrift genannten Elemente mit dem Stickstoff auch in der Fünfwerthigkeit wird nachzuweisen sein:



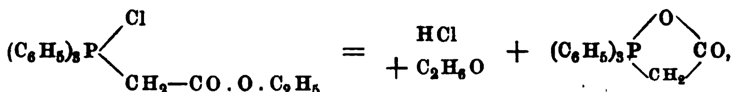
H. Moissan[2]) hat das Kohlenstoffborid, Bo_6C [?], im elektrischen Lichtbogen aus Kohlenstoff und Bor oder Borverbindungen dargestellt. Die Härte des Borids soll die des Siliciumcarbids (Carborundums) übertreffen.

Phosphorverbindungen. Eine „Phosphorblausäure", CPH, scheint nach W. B. Shober und F. W. Spanutius[3]) durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Natriumphosphid ($NaPH_2$ oder Na_2PH) zu entstehen. Ihre Natriumverbindung zerfällt mit Wasser in Ameisensäure und Phosphorwasserstoff:

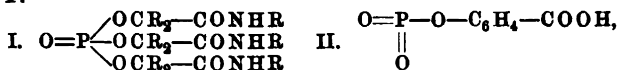


$$NaCP + 2H_2O = CHNaO_2 + PH_3.$$

Ferner erwähnen wir das Triphenylphosphorbetaïn[4]):



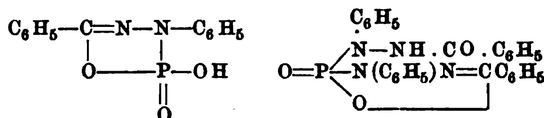
die Ester der Oxyfettsäureanilide etc. mit der Phosphorsäure[5]) des Typus I:



die patentirten Salicylsäuremetaphosphorsäureester[6]) (II), die Lactone von acylirten Phenylhydrazinphosphorsäuren[7]):

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 245. — [2]) Compt. rend. 118, 556. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 380. — [4]) A. Michaelis und H. v. Gimborn, l. c. 27, 273. — [5]) C. A. Bischoff und P. Walden, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 57 ff. — [6]) P. Schultze, Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. 905. — [7]) H. v. Pechmann und L. Seeberger, l. c. 27, 2121.



Endlich sind die Arbeiten von A. Michaelis und seinen Schülern[1]) zu erwähnen, aus denen wir Chlorphosphine der Phenole und das dem Diazobenzolchlorid analoge Phosphazobenzolchlorid



kennen lernen.

Dimethylarsin hat A. W. Palmer[2]) durch Reduction des Kakodylchlorids gewonnen:



Der Körper entzündet sich an der Luft.

Nitrophenylarsenverbindungen beschrieben A. Michaelis und H. Lösner[3]), z. B.:



VIII. Metallverbindungen.

Aufser den schon oben beim Acetylen erwähnten Derivaten der Erdalkalimetalle seien hier noch angeführt:

Magnesiumdiphenyl, $Mg(C_6H_5)_2$, dessen Umsetzungen[4]) weiterhin F. Waga[5]) studirt hat.

Aluminiumcarbid, Al_4C_3, gelbe durchsichtige Krystalle, die H. Moissan[6]) in seinem elektrischen Ofen gewann.

Quecksilberacetylid, $3HgC_2.H_2O$, welches R. T. Plimpton und M. W. Travers[7]) aus Quecksilberoxyd und Acetylen darstellten. Bei raschem Erhitzen explodirt die Verbindung unter Abscheidung von Kohle.

Der folgende Theil des Jahrbuches ist der physiologischen Chemie gewidmet. Den „Organiker" erfüllt es mit grofser Freude, wenn eine Ueberbrückung der Grenze, die sein Gebiet mehr oder weniger von den anderen trennt, aufgefunden wird. Eine solche verdanken wir nun E. Fischer, der in seinen neuesten Untersuchungen[8]) nachwies, dafs die Enzyme ebenso wähle-

---

[1]) Ber. d. d. chem Ges. 27, 491, 2557, 2559, 2565, 2572. — [2]) l. c. 27, 1378. — [3]) l. c. 27, 263. — [4]) Vergl. dieses Jahrb. 1893, 3, 227. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 283, 320. — [6]) Compt. rend. 119, 16. — [7]) Journ. Chem. Soc. 1894, 1, 264. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2036, 2992, 3228, 3479.

risch sind wie die Hefe und andere Mikroorganismen bezüglich der Configuration ihrer Angriffsobjecte. Hieraus ergab sich als Erklärungsversuch die Hypothese: dafs nur bei ähnlichem geometrischen Bau diejenige Annäherung der Molekeln stattfinden kann, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist. Ich kann es mir nicht versagen, darauf hinzuweisen, dafs hier E. Fischer auf einem ganz neuen Wege und bei sehr difficilen chemischen Vorgängen zu einer Schlufsfolgerung gekommen ist, die ich selbst im ausgedehnten Mafse in Folge der Erfahrung über Verkettungsanomalien unter dem Namen der „dynamischen Hypothese" verfechte: dafs die Rolle, welche die räumlichen Verhältnisse bei chemischen Reactionen spielen, weit bedeutender ist, als man dies früher glaubte, und dafs man geradezu die Pflicht hat, die räumlichen (geometrischen) Verhältnisse bei allen Reactionen mit zu berücksichtigen, so weit die Vorstellungen der Stereochemie dies gestatten. Denn nur wenn wir weiter in die Erkenntnifs der räumlichen Verhältnisse eindringen, können wir hoffen, der Lösung der Aufgabe näher zu treten, die uns H. Helmholtz also präcisirt hat:

„Die Naturerscheinungen sollen zurückgeführt werden auf Bewegungen von Materien mit unveränderlichen Bewegungskräften, welche nur von den räumlichen Verhältnissen abhängig sind."

Physiologische Chemie.

Von

F. Röhmann.

Mit dem Tode von Alexander und Carl Schmidt in Dorpat erlitt die physiologische Chemie zwei schmerzliche Verluste. Alexander Schmidt, geb. 15. Mai 1831 zu Moon, gest. April 1894, war seit 1862 Docent, seit 1867 als Nachfolger seines Lehrers, F. Bidder, Professor der Physiologie in Dorpat. Er habilitirte sich mit einer Arbeit „Ueber Ozon im Blute"; veröffentlichte bekannte Untersuchungen über die Eiweifskörper des Blutserums etc., seine eigentliche Berühmtheit verdankt er aber seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Faserstoffgerinnung [1]). Dieselben gingen aus von der noch im Leipziger Laboratorium gemachten Entdeckung der Fibringeneratoren und des Fibrinfermentes. „Wie grofs die Summe der Arbeit war, die er fern von den wissenschaftlichen Centren Europas geleistet hat, das zeigt die lange Reihe von mehr als 50 Dissertationen, die unter seiner Leitung entstanden. Seine jugendlichen Mitarbeiter haben ihn aber stets nur auf kurzen Strecken des Weges begleitet, und im Ganzen ist er die verschlungenen Pfade seiner Entdeckungen einsam gewandelt, von Vielen gekannt, aber nur von Wenigen verstanden. Das hat er selbst oft schmerzlich empfunden. Erst in der letzten Zeit hat er die Forschungen seines Lebens in seinem bekannten Werke „Zur Blutlehre" zusammengefafst. Diesem Buche sollte ein zweites folgen, in welchem er eine kritische Niederlegung der Einwände gegen seine Lehre geben wollte. Als Manuscript ist sie fast vollendet" (St. Petersb. med. Woch. 1894, Nr. 16, S. 145).

---

[1]) Dies. Jahrb. 2 (1892), 245.

Ueber Carl Schmidt findet sich ein Nekrolog in den Ber. d. d. chem. Ges. 27, R. 963, 1894. Hier sei nur an die Entdeckung der freien Salzsäure im Magensafte erinnert, welche allein genügen würde, ihm einen dauernden Platz unter den Begründern der physiologischen Chemie zu sichern.

Nicht unerwähnt kann auch an dieser Stelle der Tod von Hermann v. Helmholtz bleiben.

Liegen auch die physiologischen Arbeiten von Helmholtz fast ausschliefslich auf physikalischem Gebiete, so erscheint es doch angezeigt, darauf hinzuweisen, dafs gerade seine ersten Arbeiten physiologisch-chemische Fragen von principieller Bedeutung betrafen.

In einer Untersuchung „Ueber das Wesen der Fäulnifs und Gährung" (Müller's Arch. 1843) zeigte er in unwiderleglicher Weise, dafs geglühte Luft vollkommen unfähig ist, Fäulnifs und Gährung hervorzurufen, dafs es also nicht — wie man bis dahin vielfach annahm — Oxydationsvorgänge sind, welche diese Processe einleiten. Er wies nach, dafs die alkoholische Gährung nur eintritt, wenn die zuvor von Th. Schwann entdeckten Hefepilze zur gährfähigen Flüssigkeit gelangen können. Der Nachweis, dafs auch die Fäulnifs des Fleisches von Lebewesen eingeleitet werde, glückte ihm dagegen nicht. Am Schlusse dieser Arbeit findet sich der seitdem in der Literatur oft wiederkehrende und in vieler Beziehung fruchtbare Gedanke, dafs Fäulnifs und Gährung eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Lebensprocesse haben.

Die folgenden Arbeiten stehen in unverkennbarer Beziehung zu dem Gedankenkreise, aus welchem die Formulirung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft (Berlin 1847) hervorging.

Seine Arbeit: Ueber den Stoffverbrauch bei der Muskelaction (Müller's Arch. 1845, S. 72) beginnt mit den Worten: „Eine der höchsten, das Wesen der Lebenskraft selbst unmittelbar betreffenden Fragen der Physiologie, nämlich die, ob das Leben der organischen Körper die Wirkung sei einer eigenen, sich stets aus sich selbst erzeugenden, zweckmäfsig wirkenden Kraft, oder das Resultat der auch in der leblosen Natur thätigen Kräfte, nur eigenthümlich modificirt durch die Art ihres Zusammenwirkens, hat in neuerer Zeit, besonders klar in Liebig's Versuch, die physiologischen Thatsachen aus den bekannten chemischen und physikalischen Gesetzen herzuleiten, eine viel concretere Form angenommen, nämlich die, ob die mechanische Kraft und die in den Organismen erzeugte Wärme aus dem Stoffwechsel vollständig herzuleiten seien oder nicht". Dafür, dafs dieses in der That der Fall ist, lieferte Helmholtz die ersten grundlegenden Versuche. Durch ebenso einfache wie exacte Versuche zeigte er, dafs die Muskelthätigkeit mit einem Stoffumsatze verbunden ist. Bei der elektrischen

Reizung der ausgeschnittenen Froschmuskeln nimmt die Menge des Wasserextractes ab und die des Alkoholextractes zu. In der Untersuchung über die Wärmeentwickelung bei der Muskelaction (Müller's Arch. 1848) brachte er, anknüpfend an einige unvollkommene Beobachtungen älterer Forscher, den sicheren Nachweis, dafs die Thätigkeit des Muskels mit einer Entwickelung von Wärme verbunden ist. In zwei Berichten „Ueber die physiologischen Wärmeerscheinungen“ (1845, Encyklop. Handwörterb. d. med. Wiss., 1847, Fortschritte der Physik) giebt Helmholtz nicht nur eine gute Zusammenstellung der bis dahin ermittelten Thatsachen, sondern schuf eine physikalische Grundlage für die Lehre von der thierischen Wärme. Er berechnete eine noch jetzt im Ganzen als richtig anerkannte Bilanz der Wärmeeinnahmen und -ausgaben für den menschlichen Körper.

Die von F. Hofmeister entdeckte Methode der Darstellung von krystallisirtem Eiweifs beginnt, wie zu erwarten war, nach verschiedenen Richtungen hin anregend auf die physiologischen Chemiker zu wirken. Sie fand bereits eine Nachprüfung durch S. Gabriel[1]) und wird nunmehr von St. Bondzynski und L. Zoja[2]) zur fractionirten Krystallisation des Eieralbumins benutzt. Geschlagenes Eiweifs wurde mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung versetzt, der Niederschlag wurde abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation hingestellt. Hierbei schieden sich Massen aus, von denen ein Theil in halb gesättigter Ammoniumsulfatlösung unlöslich, ein anderer in derselben löslich war.

Der unlösliche Antheil wurde in Wasser gelöst; nach einigen Tagen trat in dieser Lösung eine zum grofsen Theil krystallinische Ausscheidung ein; sie wurde abgesaugt, wieder in Wasser gelöst und mit Ammoniumsulfat bis zur bleibenden Trübung versetzt; die Trübung wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser zum Verschwinden gebracht und die Lösung nach dem Filtriren in der Krystallschale stehen gelassen. Nach vier Tagen hatten sich vereinzelte oder zu Drusen vereinigte Krystalle ausgeschieden.

Der lösliche Antheil gab beim Stehen einen nicht unerheblichen Bodensatz. Derselbe wurde abfiltrirt und noch einmal mit halb gesättigter Ammoniumsulfatlösung aufgenommen; aus der filtrirten Lösung schied sich innerhalb von sechs Tagen eine homogene weifse Krystallmasse aus.

Zur Analyse wurden die abgesaugten Krystalle sowohl der in halbgesättigtem Ammoniumsulfat löslichen, wie der unlöslichen Fraction in Wasser gelöst und mit der zwei- bis dreifachen Menge

---

[1]) Dies. Jahrb. I (1891), 240. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) **19**, 1.

95procent. Alkohols gefällt. Nach 24 Stunden wurde das Coagulum in Wasser zertheilt und durch Waschen mit Wasser völlig von Ammoniumsulfat befreit. Hierauf wurden die Flocken auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol und Aether entwässert. Die bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Pulver gaben bei der Elementaranalyse Werthe, welche unter einander und mit den von Hammarsten (Präparat von Starke) erhaltenen gut übereinstimmten [1]). Die unlösliche und die lösliche Fraction unterschieden sich in ihrer elementaren Zusammensetzung nicht wesentlich; sie zeigten aber einen Unterschied insofern, als die Rotation der schwerer löslichen Fraction geringer und die Gerinnungstemperatur derselben höher war als bei der leicht löslichen.

Dieselben Forscher [2]) benutzten krystallisirtes Hühnereiweifs zur Darstellung der zuerst von Maly erhaltenen Oxyprotsulfonsäure. 25 g Eieralbumin werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 15 g Kaliumpermanganat, die zuvor in einem Liter Wasser aufgelöst waren, versetzt. Nach zwei Tagen wurde die klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Manganniederschlage filtrirt; im Filtrat entstand bei Zusatz von Salzsäure ein reichlicher Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, in Natriumacetat gelöst und durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt wurde. Er wurde nunmehr in verdünnter Soda gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure in zwei Fractionen zerlegt. Jede Fraction wurde wieder in Soda gelöst, durch Salzsäure gefällt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Diese Fractionen stimmten in ihrer Zusammensetzung unter einander und mit den Analysen Maly's gut überein; sie enthielten 50,73 Proc. C, 7,02 Proc. H und 14,70 Proc. N. Bondzynski und Zoja sind derselben Ansicht wie Maly, dafs bei der Oxydation von Eiweifs zu Oxyprotsulfonsäure keine Kohlenstoffabspaltung, sondern nur eine Sauerstoffaufnahme stattfindet. Die in analoger Weise ausgeführte Oxydation des Hämoglobins gab für das in ihm enthaltene Eiweifs ein ähnliches Resultat. Dagegen verlief die Oxydation beim Caseïn anders; es entstanden kohlenstoff- und wasserstoffärmere Producte. Bemerkenswerth war hierbei, dafs der Phosphor des Caseïns nicht abgespalten wurde.

Ausgehend von der Hofmeister'schen Methode, gelang es ferner A. Gürber [3]), auch die Albumine des Pferdeblutserums zur Krystallisation zu bringen. Wie derselbe vorläufig mittheilt, scheinen im Serum drei verschiedene krystallisirbare Albumine neben einem nicht krystallisirbaren Eiweifsstoffe enthalten zu sein.

---

[1]) Vergl. dies. Jahrb. (1892) 2, 234. — [2]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. (1894) 19, 225. — [3]) Sitzungsber. d. Würzb. med. Ges. 1894.

Der um die Erforschung der Verdauungsproducte des Eiweifses vielfach verdiente Chittenden geht neuerdings ebenfalls von krystallisirten Eiweifsstoffen aus. Er untersucht gemeinsam mit Lafayette[1]) die Producte, welche aus dem krystallisirten Globulin des Hanfsamens bei der Verdauung entstehen. Zur Darstellung desselben werden nach dem Verfahren von Osborne zerquetschte Hanfsamen ein bis zwei Stunden mit 5 procent. Chlornatriumlösung unter Rühren digerirt, die Masse wird colirt, dann wird filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich bei einer Temperatur von 20 bis 25° C. die Globulinkrystalle ab. Sie werden auf einem Filter gesammelt, mit dünner Salzlösung, dann mit dünnem, allmählich stärkerem Alkohol und schliefslich mit Aether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 80 bis 85 g trockene Krystalle aus 1,5 kg Hanfsamen. Sie enthalten 51,63 Proc. C, 6,90 Proc. H, 18,78 Proc. N, 0,90 Proc. S, 21,79 Proc. O. $[\alpha]_D$ ist —43,48°. Die Lösung des Globulins wird nicht gefällt durch Chlornatrium und Natriumsulfat, dagegen durch Magnesium- sowie Ammoniumsulfat. [Aehnlich verhält sich auch das von W. Palladin[2]) aus dem Samen von Lupinus luteus dargestellte pflanzliche Vitellin. Die Kalkverbindung desselben ist identisch mit dem Pflanzenmyosin von Th. Weyl.] Die Verdauungsproducte entsprechen denen der thierischen Albumine.

Seit lange weifs man, dafs das Albumin und die aus ihm entstehenden Albumosen und Peptone gleichzeitig den Charakter von Basen und Säuren besitzen. Der basische Charakter zeigt sich darin, dafs sie rothes Lakmoidpapier bläuen, und ein vielfach studirtes Säurebindungsvermögen besitzen. Andererseits verhalten sie sich gegenüber gewissen Indicatoren wie schwache Säuren; sie reagiren sauer auf Phenolphtaleïn oder Curcuma; dem Blute zugeführt, setzen sie die Kohlensäurespannung herab.

Diese Eigenschaften treten recht deutlich hervor in den Untersuchungen von C. Paal[3]). Das in siedendem Wasser coagulirte Eieralbumin bindet, wenn man es mit säurehaltigem Wasser stehen läfst, 3,35 bezw. 3,49 Proc. HCl. Zur Darstellung von Albuminpeptonchlorhydraten erhitzt Paal 100 Thle. Albumin mit 80 Thln. concentrirter Salzsäure und 20 Thln. Wasser drei Stunden auf dem Wasserbade, d. h. so lange, bis eine Probe sich in Methyl- bezw. Aethylalkohol löst. Dann wird mit Wasser verdünnt, das unlösliche Antialbumid (Hemiproteïn) abfiltrirt und das Filtrat mit Bleicarbonat auf dem Wasserbade erhitzt. Es wird wieder filtrirt; beim Erkalten scheiden sich amorphe Kügelchen von einem in kaltem Wasser schwer löslichen salzsauren Albumin-

---

[1]) The journ. of physiology (1893) 17. — [2]) Zeitschr. f. Biologie 1894, 31 (N. F. 13), 191. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 1827.

peptonblei ab. Dieselben werden durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht; hierauf wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom Schwefelblei abfiltrirt, eingedampft und in Methyl- bezw. Aethylalkohol gelöst. Aus der filtrirt-alkoholischen Lösung werden die Peptonsalze durch Aether gefällt oder durch Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum gewonnen. Zur Darstellung der freien Albuminpeptone werden die Peptonsalzlösungen mit Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. Die Fällung wird mit Baryt zerlegt, das Filtrat des phosphorwolframsauren Baryts mit Kohlensäure, das Filtrat des kohlensauren Baryums zur Entfernung des an Pepton gebundenen Baryums genau mit Schwefelsäure ausgefällt. Die eingeengte Peptonlösung wird in ätherhaltigen Alkohol eingetragen. Die ausgeschiedenen Peptone enthalten 48,91 bis 49,27 Proc. C, 7,29 bis 7,37 Proc. H, 14,72 bis 15,32 Proc. N. — Wenn man das Chlorhydrat mit schwefelsaurem Silber versetzt und nach Abfiltriren des Chlorsilbers einen etwaigen Ueberschuſs von Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt, so erhält man das Sulfat. Zerlegt man dasselbe mit Baryt und leitet man nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats Kohlensäure ein und filtrirt das Baryumcarbonat ab, so bleibt in der Lösung ein Baryumsalz des Peptons, das durch Alkohol gefällt werden kann und 16,05 bis 16,43 Proc. Baryum enthält. Aus demselben kann man mittelst schwefelsaurem Eisen ein Eisensalz erhalten, aus dem sich aber an der Luft allmählich alles Eisen als Hydrooxyd abscheidet.

Setzt man zu einer wässerigen Baryumpeptonatlösung Silbernitrat, so fällt Silberpeptonat; bei Zusatz von Bleiacetat ensteht Bleipeptonat, bei Zusatz von Quecksilberchlorid das Quecksilberpeptonat.

In ähnlicher Weise lassen sich die Peptonsalze aus den Producten darstellen, welche man bei der künstlichen Verdauung des Albumins mit einem Salzsäureextract der Magenschleimhaut erhält.

Das nach der Gefriermethode bestimmte Molekulargewicht der Peptone ist auffallend niedrig, nämlich 203 bis 243. Während der Peptonisation des Albumins nimmt ähnlich wie beim Glutin das Molekulargewicht der entstehenden Hydratationsproducte ab und das Säurebindungsvermögen zu. In den Albuminpeptonsalzen ist je ein Molekül Pepton mit einem Molekül Salzsäure verbunden.

Erhitzt man pflanzliche oder thierische Eiweiſskörper mit Alkalien bis zur Siedetemperatur, so bilden sich bekanntlich Alkalialbuminate, d. h. die Alkalisalze eines Körpers, der noch die wesentlichen Eigenschaften eines Eiweiſskörpers besitzt, aber in ausgesprochener Weise die Charaktere einer Säure, „Albuminsäure“, zeigt. Sie wird aus ihrer Alkaliverbindung durch Zusatz von Säuren abgeschieden. Versetzt man die neutralen Alkalialbuminate

mit anorganischen Metallsalzen, so entstehen im Wasser unlösliche Metallverbindungen. So erhielt O. Schmiedeberg[1]) eine in Wasser unlösliche Eisenverbindung; dieselbe löste sich leicht wieder in Alkalien. In dieser alkalischen Lösung war das Eisen zunächst noch mittelst der gewöhnlichen Eisenreagentien nachweisbar. Wenn man aber die alkalische Eisenalbuminatlösung einige Zeit erhitzt oder auch nur längere Zeit bei mäfsiger Temperatur stehen läfst, so nimmt die Flüssigkeit allmählich eine tiefbraune Färbung an und verändert zuletzt auf Zusatz einiger Tropfen sehr verdünnten Schwefelammoniums nicht mehr unmittelbar ihre braune Farbe. Schmiedeberg schliefst hieraus, dafs sich eine neue Verbindung, eine Ferrialbuminsäure [„Ferratin"[2])], gebildet habe, in welcher sich das Eisen im Gegensatze zu den Eisenalbuminaten in „einer Art organischer Bindung" befinde. Die Ferrialbuminsäure läfst sich aus ihren Lösungen durch verdünnte Säuren in Form einer braunen feinflockigen Masse ausfällen, die sich in ganz verdünntem, wässerigem Ammoniak und in anderen Alkalien sehr leicht wieder auflöst. Durch längeres vorsichtiges Erwärmen von Eieralbumin und Eisen in ammoniakalischer Lösung erhielt Schmiedeberg ein Ferrialbumin, welches sich von der Ferrialbuminsäure sehr scharf dadurch unterscheidet, dafs es in möglichst neutraler Lösung beim Erhitzen wie Albumin gerinnt. Derartige Verbindungen des Eiweifses mit Eisen, wie sie ähnlich auch von Bunge in seinem Hämatogen beobachtet und von Zaleski in der Leber gefunden worden sind, wurden unter der Leitung Schmiedeberg's von Marfori[3]) aus verschiedenen Organen, speciell ebenfalls aus der Leber dargestellt.

Ob es sich in dieser Ferrialbuminsäure wirklich um eine nicht salzartige Bindung des Eisens handelt, ist doch noch zweifelhaft. Die von Schmiedeberg angeführten Reactionen sind hierfür wohl kaum ausreichend. Nach den Beobachtungen von F. Röhmann und A. Liebrecht[4]) bildet auch das Caseïn ähnliche Verbindungen mit Metallen, wie die Albuminsäure. Auch hier kann man Silber, Eisen, Quecksilber u. a. und gleichzeitig Alkali enthaltende Verbindungen des Caseïns darstellen, in denen die Metalle ebenfalls „maskirt" sind und die doch diese Metalle nur in salzartiger Bindung enthalten.

Der Entscheid darüber, wie ein Metall gebunden ist, ist also nicht leicht, sobald sich in einer Lösung neben einem Metall Alkalien [oder Alkaliphosphate oder auch Säuren[5])], und Eiweifskörper befinden. Da die Metalle aber auch in Lösungen, welche gewisse andere stickstoffhaltige Körper enthalten, ähnliche Eigen-

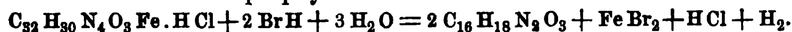
[1]) Arch. f. exp. Path. (1894) 33, 101. — [2]) Jahrb. (1893) 3, 257. — [3]) Arch. ital. de Biol. (1894) 21, 66. — [4]) Chemiker-Zeitung (1894) 18, Nr. 80, 1538. — [5]) Vergl. C. Paal, l. c.

schaften zeigen, so ist bei der Beurtheilung salzartiger Verbindungen, die aus Gemengen derartiger Körper dargestellt worden sind, äufserste Vorsicht geboten.

Dies gilt auch für die Salze der durch Max Siegfried[1]) aus dem Fleischextract dargestellten Phosphorfleischsäure. Wenn man Fleischextract mit Barytwasser fällt, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt und zum Filtrat Eisenchloridlösung zusetzt, so fällt ein Niederschlag, den Siegfried als Eisensalz der „Phosphorfleischsäure" auffafst. Siegfried nennt dasselbe Carniferrin. Es ist in Alkalien löslich; auch in dieser Lösung ist das Eisen nicht durch die gewöhnlichen Eisenreagentien nachzuweisen. Die Phosphorfleischsäure ist nach Siegfried eine gepaarte Verbindung von Phosphorsäure und Fleischsäure, welche durch heifses Barytwasser zerlegt wird. Filtrirt man aus der mit Baryt gekochten Lösung den phosphorsauren Baryt ab, so bleibt in der Lösung das Barytsalz der Fleischsäure, welches mit Eisenchlorid einen in Alkali unlöslichen Niederschlag giebt. Durch Zusatz von Schwefelsäure erhält man die freie Fleischsäure, welche nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts durch Eindampfen, Fällen mit Alkohol, wiederholtes Auflösen und Fällen des erhaltenen Niederschlages analysenrein gewonnen wird. Die Ausbeute beträgt 3,3 Proc. des Fleischextractes. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_5$. Sie ist äufserst hygroskopisch und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Individuen mit undeutlichen Krystallflächen. Sie „addirt" Salzsäure und liefert, wenn sie mit Salzsäure auf 130° erhitzt wird, neben Ammoniak die Drechsel'schen Basen Lysin und Lysatinin. Sie ist nach der Ansicht Siegfried's identisch mit dem Antipepton.

Körper, in denen sich das Eisen unzweifelhaft in organischer Bindung befindet, sind der Blutfarbstoff und gewisse thierische Pigmente, wie das Pigment des Augenhintergrundes, das Fuscin, dessen Eisengehalt von Karl Mays mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Aus diesen läfst sich das Eisen nur durch energischere Reagentien unter wesentlichen Veränderungen der Eigenschaften der betreffenden Verbindung abspalten. So versetzt M. Nencki[2]) das Hämin mit 15 Thln. Eisessig, die mit Bromwasserstoff übersättigt sind, und erhitzt 24 Stunden im Wasserbade.

Hierbei löst sich das Haematin, indem es sein Eisen abgiebt und sich in Hämatoporphyrin umwandelt:



$$C_{32}H_{30}N_4O_3Fe.HCl + 2\,BrH + 3\,H_2O = 2\,C_{16}H_{18}N_2O_3 + FeBr_2 + HCl + H_2.$$

Das Hämatoporphyrin ist leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, sowie in verdünnten Mineralsäuren und Alkohol, dagegen

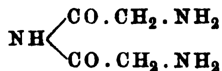
1) Arch. f. Physiol. 1894, S. 401. — 2) Archives des sciences biolog. St. Pétersbourg (1893) 2, 121.

schwer löslich in Aether, Amylalkohol und Chloroform. Mit Salzsäure bildet es ein schön krystallisirendes Salz $C_{16}H_{18}N_2O_3HCl$; mit Natrium das ebenfalls krystallisirende Salz $C_{16}H_{17}NaN_2O_3 + H_2O$. Die Salze der Schwermetalle haben eine analoge Zusammensetzung, sind aber amorph. Die in Phenollösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab Werthe, die zur Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ stimmten.

Aeltere Angaben von Nencki über die Zusammensetzung des Hämatins fanden eine sehr sorgfältige Nachprüfung von W. Küster[1]). Die von ihm nach Nencki's Methode mit salzsäurehaltigem Amylalkohol dargestellten Häminpräparate zeigten keinen constanten Gehalt an Amylalkohol. Sie lieferten Werthe, welche zu der Formel $(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)_x C_5H_{12}O$ stimmten, wo x zwischen bestimmten Werthen schwankt. Es gelang ihm ferner, aus gereinigtem, krystallisirtem Oxyhämoglobin vom Pferde durch Erhitzen mit Bromwasserstoff und absolutem Alkohol bromwasserstoffsaures Hämatin von der Formel $C_{32}H_{31}BrN_4FeO_3 . C_2H_5OH$ darzustellen.

Es ist ein unzweifelhaftes, aber auch nicht zu überschätzendes Verdienst von Leon Lilienfeld[2]), dafs er die Aufmerksamkeit der physiologischen Chemiker auf eine Gruppe von Körpern lenkt, deren genaue Kenntnifs für die Erforschung der Constitution des Eiweifses leicht von grofsem Werthe sein kann. Nach Goebel und Curtius entsteht aus dem Glycocolläthylester (dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Suspension von Glycocoll in Aethylalkohol) spontan Glycocollanhydrid und eine feste Base, welche die Biuretreaction giebt. Diese Base erhält Lilienfeld auch, indem er den Ester mit festem Kaliumbisulfat längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei entweichen Dimethylamin und Aethyläther unter Entwickelung von Kohlensäure.

Lilienfeld giebt der Base die Formel



Wenn man nun das kohlensaure Salz derselben mit Wasser erhitzt, so erfolgt, wie schon Curtius und Goebel berichteten, eine ganz merkwürdige Umwandlung. Es beginnt die flockige Ausscheidung eines Körpers, welcher nach dem Abfiltriren eine leimige Gallerte bildet. Dieselbe schrumpft nach dem Trocknen wie Leim zusammen, quillt aber in Wasser wieder stark auf, ganz wie Leim. Mit Kupfersulfat und Natronlauge giebt die Substanz Violettfärbung. Sie ist in Alkohol unlöslich, in verdünnter Salz-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 572. — 2) Arch. f. Physiol. 1894, S. 383.

säure ebenfalls unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Pepsinsalzsäure. Ihren Eigenschaften und auch ihrer Zusammensetzung nach erinnert also die Substanz an Leim. Nach demselben Verfahren erhielt aus Asparaginsäure bereits Curtius und erhält nunmehr Lilienfeld auch aus dem Leucin und Tyrosin Producte, die in Bezug auf ihre Reactionen eine weitgehende Aehnlichkeit mit Peptonen zeigen.

Ein Beitrag zur Kenntnifs der Eiweifsfäulnifs wurde von F. Obermayer und R. Kerry[1]) geliefert. Sie untersuchten die bei der Fäulnifs der Hefe entstehenden Producte und fanden neben einem noch unbekannten Körper $C_{27}H_{30}N_4O_6$ auffallend grofse Mengen von Putrescin und Cadaverin, und zwar wird nach ihren Angaben 12,6 Proc. des Mykoproteïnstickstoffs zur Bildung von Diaminen verwendet.

Das Cadaverin wurde nach Brieger's Methode aus faulem Pferdefleisch von Wl. Gulewitsch[2]) in gröfseren Mengen dargestellt und seine Quecksilber-, Platin- und Goldchloriddoppelsalze eingehend untersucht. In der Mutterlauge des Cadaverins fand Gulewitsch Cholin und einen muscarinähnlichen Körper.

Als ein Product der bacteritischen Zersetzung des Eiweifses findet sich nach den Untersuchungen von Ferdinand Blumenthal[3]) Bernsteinsäure in faulenden thierischen Organen.

Beim Kochen von Hornspänen mit Zinn und Salzsäure erhielt S. G. Hedin[4]) eine Base $C_6H_{14}N_4O_2$, welche die gleiche Zusammensetzung hat, wie das von Schulze und Steiger aus etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen dargestellte Arginin.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycocolls, welches sich beim Kochen der Gelatine mit Salzsäure bildet, benutzt Charles S. Fischer[5]) die Ueberführung in Hippursäure mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge. Diese Methode wurde von Max Gonnermann[6]) nachgeprüft.

Die zu den Zersetzungsproducten der Eiweifskörper in naher Beziehung stehende Diamidopropionsäure wurde von Ernst Klebs[7]), die Homogentisinsäure von E. Baumann und S. Fränkel[8]) synthetisch dargestellt.

Der Stickstoff der Eiweifskörper wird im Organismus mindestens zum grofsen Theil als Ammoniak abgespalten[9]), letzteres wird als kohlensaures oder carbaminsaures Salz der Leber zugeführt und dort in Harnstoff umgewandelt. Versuche von

---

[1]) Centralbl. f. Physiolog. (1894), 7, 806. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 20, 287. — [3]) Virch. Arch. (1894) 137. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 20, 186. — [5]) Ibid. (1894) 19, 164. — [6]) Pflüg. Arch. (1894) 59, 42. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 19, 301. — [8]) Ibid. (1894) 20, 219. — [9]) Dies. Jahrb. (1894) 1, 242.

Pio Marfori[1]) zeigen, dafs die Toleranz des Organismus gegenüber den in die Blutbahn direct eingeführten Ammoniaksalzen nicht unbeträchtlich ist, und was die harnstoffbildende Function der Leber betrifft, so wurden die bisher für dieselben beigebrachten Thatsachen von H. Winterberg und E. Münzer[2]) zwar auf Grund einer eingehenden Kritik für nicht ausreichend erklärt, es wurden aber neuerdings von Charles Richet[3]) und Kaufmann[4]) weitere Beobachtungen zu Gunsten der Harnstoffbildung in der Leber beigebracht.

Für die Frage, in welcher Form der Schwefel aus dem Eiweifs im Organismus abgespalten wird, liegt eine ausreichende Antwort bisher nicht vor. Die wichtigste der hierauf bezüglichen Thatsachen ist bekanntlich die Entdeckung E. Baumann's, dafs sich im Harn der Hunde nach Fütterung mit Brombenzol ein Derivat des Cysteïns findet, was um so interessanter ist, als unter bisher noch nicht näher erforschten Umständen im Harn des Menschen Cystin auftritt. Zur Bestimmung des letzteren versuchte Peter Borissow[5]), dasselbe mit Zn und Salzsäure in Cysteïn überzuführen und nach Zusatz von essigsaurem Natrium mit Quecksilberchlorid zu fällen. Die anderen bisher bekannten schwefelhaltigen Substanzen des Harns (Rhodankalium und das gelegentlich in demselben enthaltene Methylmercaptan) könnten im Organismus durch einen vermuthlich mit einer Oxydation verbundenen synthetischen Procefs[6]) aus Schwefelwasserstoff als directem Spaltungsproduct des Eiweifses oder seiner Zersetzungsproducte entstanden sein. Dasselbe gilt auch für das Aethylsulfid des Hundeharns, über welches eine interessante Untersuchung von John J. Abel[7]) vorliegt.

Unsere Kenntnisse von den Nucleoproteïden, die wir in erster Linie Kossel und seinen Schülern verdanken, finden eine wichtige Bereicherung durch Versuche von Olof Hammarsten[8]). Derselbe untersuchte das in der Pankreasdrüse enthaltene Nucleoproteïd. Zu seiner Darstellung werden frische Pankreasdrüsen vom Rinde rasch zerkocht und filtrirt. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Erkalten bei Zusatz von 1 bis 2 pro Mille Salzsäure oder 5 bis 10 pro Mille Essigsäure einen reichlichen Niederschlag. Durch Auflösen in möglichst wenig Alkali und Wiederausfällen mit Säure läfst es sich reinigen. Seine alkalische Lösung reducirt direct nicht, wohl aber nach dem Kochen mit verdünnten Säuren. Man könnte hiernach zunächst glauben, dafs man es mit

[1]) Arch. für exp. Path. (1893) 33, 1. — [2]) Ibid. p. 164. — [3]) Compt. rend. (1894 I.) 118, 1125. — [4]) Ibid. p. 992. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 19, 511. — [6]) Vergl. unten S. 296. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 20, 252. — [8]) Ibid. (1894) 19, 19.

einem Glycoproteïd zu thun habe; dagegen spricht aber der hohe Stickstoffgehalt des vorliegenden Eiweifskörpers. Das „Pankreasproteïd“ hat die constante Zusammensetzung: 43,62 Proc. C, 5,45 Proc. H, 17,39 Proc. N, 0,728 Proc. S, 4,48 Proc. P, es ist stark eisenhaltig. Diese Zusammensetzung, sowie die Thatsache, dafs sich aus ihm beim Kochen mit Säuren Guanin abspaltet, beweisen, dafs es den Nucleïnsubstanzen nahe steht, dafs es ein Nucleoproteïd ist.

Die reducirende Substanz, welche sich beim Kochen mit 3 procent. Schwefelsäure aus dem Pankreasproteïd bildet, wurde möglichst zu reinigen gesucht. Die syrupöse Lösung derselben gährt nicht, giebt die Pentosenreaction und bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol. Sie liefert ein Osazon, das schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser ist und in feinen, zu Ballen oder Rosetten gruppirten Nädelchen krystallisirt. Schmelzpunkt 158 bis 160° C. Dieses Osazon ist möglicherweise das einer Pentaglucose, vielleicht aber auch das der Glycuronsäure.

Ein ähnliches Nucleoproteïd ist in der Milchdrüse enthalten.

Das beschriebene Nucleoproteïd (Proteïd β) ist nicht als solches in der Pankreasdrüse enthalten, sondern entsteht erst beim Kochen aus einem Proteïd α, welches hierbei in coagulirtes Eiweifs und das als Alkaliverbindung gelöst bleibende Proteïd β zerfällt. Es ist also ein hoch complicirtes Nucleoproteïd, wie das Gewebsfibrinogen, Zellfibrinogen, Cytoglobin und Präglobin, Nucleohiston etc.

Im Interesse einer einheitlichen Bezeichnung der Nucleïnsubstanzen macht Hammarsten folgende Vorschläge:

„Als Nucleïne bezeichne man mit Kossel am besten nur solche bei der Pepsinverdauung mehr complicirter Proteïnsubstanzen entstehende, in der Pepsinchlorwasserstoffsäure unlösliche Stoffe, welche Verbindungen von Eiweifs mit Nucleïnsäure sind und bei weiterer Spaltung Xanthinkörper liefern.“

„Als Paranucleïne bezeichne man mit Kossel die übrigen bei der Pepsinverdauung verschiedener Proteïnsubstanzen entstehenden nucleïnähnlichen Stoffe. Da aber diese Stoffe unter einander sehr verschiedenartig sein können und nur dasjenige gemeinsam haben, dafs sie in gewisser Hinsicht den Nucleïnen ähneln, könnte man sie besser als Pseudonucleïne bezeichnen. „Nucleoalbumine“ solle man nur solche phosphorhaltige Proteïnstoffe nennen, die wie das Caseïn kein Proteïd sind und bei der Pepsinverdauung ein Pseudonucleïn liefern.“

„Nucleoproteïde solle man dagegen alle diejenigen Proteïde nennen, welche bei der Pepsinverdauung aufser verdautem Eiweifs als Spaltungsproducte echtes Nucleïn liefern und die bei tieferer Zersetzung auch Nucleïnbasen geben.“

Die Nucleïnsäure kommt nach Kossel[1]) in den Zellkernen nicht nur wie in dem soeben erwähnten Nucleoproteïd der Pankreasdrüse in fester Bindung mit Eiweifs vor, sondern auch wie in der Thymusdrüse in lockerer Bindung und ist wie in den Spermatozoen des Lachses oder bei der Kerntheilung auch frei in ihnen enthalten. Mit diesem wechselnden Verhalten steht die verschiedene Färbbarkeit der Zellkerne im Zusammenhang [2]). Die freien Nucleïnsäuren haben, vermuthlich wegen ihrer Neigung, sich mit Eiweifs zu verbinden, bacterientödtende Eigenschaften [3]).

Die Untersuchung über die aus der Thymusdrüse dargestellte Nucleïnsäure [Adenylsäure [4])] wird von A. Kossel und Albert Neumann [5]) weiter fortgeführt. Zur Darstellung derselben wurden die zerhackten Thymusdrüsen mit Chloroformwasser digerirt und die abgeseiete Flüssigkeit mit concentrirter Barytlösung versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser angerührt, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, mit einer gröfseren Menge Wasser erhitzt und heifs filtrirt. Das Filtrat wird in salzsäurehaltigen Alkohol gegossen, hierbei bildet sich ein weifser pulveriger Niederschlag von Adenylsäure. Er wird mit Alkohol und Aether behandelt und zur Reinigung in verdünntem Ammoniak gelöst und in salzsäurehaltigem Alkohol wieder gefällt. Wird die Adenylsäure mit 20procent. Schwefelsäure auf 150° C. erhitzt, so zerfällt sie in Thymin, für welches im Gegensatz zu früher die Formel $C_5H_6N_2O_2$ ermittelt wird und eine neue Base, Cytosin, $C_{21}H_{30}N_{16}O_4 + 5H_2O$. Daneben entstehen Ammoniak, Phosphorsäure, Ameisensäure und Lävulinsäure, von denen die Entstehung der letzteren besonders bemerkenswerth ist, weil sie darauf hindeutet, dafs in der Nucleïnsäure Kohlenhydratgruppen enthalten sind.

Walther Hempel[6]) berichtet über die von dem verstorbenen Prof. Dr. Julius Lehmann ausgeführten Milchuntersuchungen. Aus denselben sei erwähnt, dafs Lehmann das Caseïn mit dem Fett zusammen aus der Milch abschied, indem er dieselbe auf porösen Thon auftrug. Nach dem Entfetten enthielt die abgeschiedene Masse neben dem Caseïn eine erhebliche Menge anorganischer Bestandtheile, vorwiegend Kalk und Phosphorsäure, aus deren Mengenverhältnissen sich ergab, dafs das Caseïn in der Milch am Calcium gebunden ist.

Augustin Wróblewski[7]) stellte das Caseïn der Frauenmilch in gröfseren Mengen dar und fand sehr wesentliche Unterschiede von dem Kuhcaseïn. Es hatte einen geringeren Gehalt an

---

1) Arch. f. Physiol. 1894, S. 194. — 2) Vergl. Jahrb. (1893) **3**, 233. — 3) Arch. f. Physiol. 1894. — 4) S. Jahrb. (1893) 3, 232. — 5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) **27**, 2215. — 6) Pflüg. Arch. (1894) **56**, 558. — 7) Inaug. Diss., Bern 1894.

Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor und einen gröfseren an Schwefel; bei der Pepsinverdauung lieferte es kein Paranucleïn.

Die bei der Pepsinverdauung des Kuhcaseïns entstehenden Producte wurden in Bezug auf ihren Phosphorgehalt von E. Salkowski und Martin Hahn[1]), sowie von Waclaw v. Moraczewski[2]) untersucht. Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen, dafs je nach der Menge des angewendeten Caseïns und der Wirksamkeit der Pepsinsalzsäurelösung eine wechselnde Menge von Paranucleïn sich als unlöslicher gallertiger Niederschlag abscheidet. Dieser enthält nur einen Theil des Caseïnphosphors, ein anderer Theil bleibt in Lösung, und zwar in organischer Bindung. Nur bei lange währender Verdauung und gröfserer Verdünnung ist der Phosphor aus der Flüssigkeit mit Magnesiamixtur fällbar. In allen Fällen läfst sich der Phosphor durch Kochen mit Wasser als Phosphorsäure abspalten. Auch aus dem Paranucleïn erhält man den Phosphor als Phosphorsäure am besten beim Erhitzen mit 2procent. Natronlauge.

Das Studium der chemischen Vorgänge in der Pflanze ist für den Thierphysiologen nach verschiedener Richtung hin werthvoll. Wir finden in der Pflanze nicht nur die wesentlichen Nahrungsstoffe der Thiere, sondern suchen auch aus den synthetischen und Spaltungsvorgängen im pflanzlichen Organismus neue Gesichtspunkte für die Vorgänge im Thierkörper zu gewinnen. Zu den früher wenig beachteten Pflanzenstoffen gehören die Bestandtheile der pflanzlichen Zellwand.

Die Arbeiten von E. Schulze[3]) haben uns die weite Verbreitung der Hemicellulosen, speciell in den Samen der verschiedensten Pflanzen kennen gelehrt. Hier finden sie sich neben der Cellulose, neben schleimgebenden Zellwandbestandtheilen und dem Amyloid. Sie haben zum Theil die Bedeutung von Reservestoffen. De Chalmot[4]) nimmt an, dafs die Pentosen und somit auch die Hemicellulosen sich in der Pflanze aus Hexosen bilden, und zwar entstünde l-Xylose aus der d-Glucose und die l-Arabinose aus der d-Galactose. Die Pentosen bildeten sich in Complexen von condensirten Hexosenmolekülen, deren Aldehydgruppen wie in den Hemicellulosen und der Cellulose festgelegt sind, durch Oxydation und Abspaltung der endständigen Alkoholgruppe.

Die Möglichkeit einer directen Condensation von Pentosen fafst Johannes Frentzel[5]) ins Auge, wenn er untersucht, ob im Thierkörper nach Fütterung von Xylose ein glycogenähnliches

---

[1]) Pflüg. Arch. (1894) 59, 225. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 20, 28. — [3]) Vergl. dies. Jahrb. (1892) 2, 230. Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 19, 38. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 2722. — [5]) Pflüg. Arch., 56, 273.

Kohlehydrat in Leber und Muskel auftrete. Seine Versuche fielen negativ aus. Zu Gunsten der Auffassung de Chalmot's spricht es, dafs die Fähigkeit, Aldosen und Ketosen zu condensiren, eine allen pflanzlichen und thierischen Organismen gemeinsame Eigenschaft ist. Dieselbe ist unabhängig von der Wirkung des Chlorophylls. Es ergiebt sich dies aus der Bildung von Polysacchariden in Hefen und Pilzen.

Nach Leo Liebermann und Béla v. Bitto[1]) enthalten Hefezellen neben einer gummiartigen Substanz eine Cellulose, welche die Radlkofer'sche Reaction mit jodhaltiger Chlorzinklösung giebt. Sie erhielten die Jodreaction auch, wenn sie die Hefezellen bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirtem alkoholischen Kali digerirten und das Kali durch Waschen mit absolutem Alkohol entfernten.

Nach E. Salkowski[2]), welcher die Hefezellen von vornherein mit Kalilauge behandelte, färbt sich die Hefecellulose mit Jodjodkalium braunroth und wird durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in eine sich mit Jod färbende Erythrocellulose und eine sich nicht färbende Achroocellulose gespalten. Die letztere liefert beim Behandeln mit Säuren neben Glycose nicht unerhebliche Mengen Mannose. Neben den Cellulosen enthalten die Hefezellen ein Hefegummi, welches durch Extraction mit verdünnter Kalilauge in Lösung gebracht und aus der Lösung durch Erhitzen mit Fehling'scher Lösung als Kupferverbindung gefällt wird. Die Angabe von Max Cremer[3]), dafs Hefezellen Glycogen enthalten, konnte Salkowski nicht bestätigen.

Die Membranen der Pilze enthalten nach E. Winterstein[4]) in verdünnten Säuren lösliche Hemicellulosen (von diesen wurde eine aus Boletus edulis abgeschiedene Substanz näher untersucht, die beim Kochen mit Säuren Traubenzucker liefert und als Paradextran bezeichnet wird) neben „Pilzcellulose“, welche sich von der aus Phanerogamen gewonnenen Cellulose dadurch unterscheidet, dafs sie in Kupferoxydammoniak nur sehr wenig löslich ist, sich dagegen leicht in 5- bis 10procent. Kalilauge löst, sowie dadurch, dafs sie sich mit Jod und Schwefelsäure nicht blau färbt. Die bisher aus verschiedenen Pilzen erhaltenen Cellulosepräparate sind nicht einheitlicher Natur, sondern wechselnde Gemenge verschiedener Cellulosen. Sehr bemerkenswerth ist ihr constanter, aber ebenfalls wechselnder Stickstoffgehalt, besonders deswegen, weil Winterstein[5]) aus der Pilzcellulose beim Kochen

---

[1]) Centralbl. f. Physiol. (1894) 7, 857. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 497, 925, 3325. — [3]) Münch. med. Woch. 1894, Nr. 26. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 19, 521. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 3113, 3508.

mit Salzsäure Glycosamin erhielt. Es besteht hiernach zwischen den Zellmembranen der Phanerogamen und der Pilze eine ähnliche Beziehung, wie zwischen dem Tunicin[1]) der Tunicaten und dem Chitin der Gliederthiere. Cellulose und Tunicin bleiben nach Hoppe-Seyler[2]), wenn sie mit schmelzendem Kali erhitzt werden, bis zu einer Temperatur von 184° C. im Wesentlichen intact, das Chitin geht unter Abspaltung von Essigsäure in das mit Salzsäure krystallisirende Chitosan über. Aus diesem entsteht Glycosamin bei Einwirkung starker Salzsäure. Durch Erhitzen mit Säureanhydriden entstehen aus dem Chitosan wieder chitinähnliche Körper.

E. Winterstein[3]) untersuchte die Trehalose der getrockneten Steinpilze.

Einen wichtigen Beitrag zur Lehre von der Entstehung der Polysaccharide in der Pflanzenzelle liefern die Beobachtungen von Max Cremer[4]). Er fand, dafs die Braunfärbung, welche Hefezellen der frischen Bierhefe zeigen, und die er in Uebereinstimmung mit Errera und Laurent (vergl. oben S. 288) auf die Anwesenheit von Glycogen bezieht, in der Carenz bei der Selbstgährung der Hefe verschwindet, dass sie aber bald wieder auftritt, wenn man die Hefe in concentrirten Lösungen von Traubenzucker, Lävulose, Rohrzucker, d-Galactose und d-Mannose hineinbringt. Cremer nimmt an, dafs sich alle diese Stoffe erst in den sich mit Jod roth färbenden Körper umwandeln müssen, bevor sie in der Hefezelle der Vergährung zu Alkohol und Kohlensäure anheimfallen. Da nach seiner Ansicht der sich mit Jod roth färbende Körper ein Glycogen ist, also ein Anhydrid des Traubenzuckers, so müfsten d-Mannose und d-Galactose, erstere am α-, letztere am γ-Kohlenstoff eine stereochemische Umlagerung erfahren. Er weist hierbei auf eine Reihe anderer Thatsachen hin, welche ebenfalls eine stereochemische Umlagerung von Kohlehydraten in der Thier- und Pflanzenzelle wahrscheinlich machen, z. B. die Entstehung von Milchzucker in der Milchdrüse aus dem Traubenzucker des Blutes.

Diese Beobachtungen stehen in naher Beziehung zu den Untersuchungen von Emil Fischer und Hans Thierfelder[5]) und würden an Bedeutung noch erheblich gewinnen, wenn sie gerade mit Rücksicht auf die Resultate dieser Forscher noch weiter verfolgt würden.

---

[1]) Vergl. dieses Jahrb. (1893) 3, 236. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 3329. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 19, 70. — [4]) Zeitschr. f. Biolog. (1895) 31, 183. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 2031. Die Chemie der Kohlehydrate und ihre Bedeutung für die Physiologie. Rede, gehalten zur Feier des Stiftungstages der militärärztlichen Bildungsanstalten am 2. August 1894 von Prof. Dr. Emil Fischer. Berlin, Aug. Hirschwald.

E. Fischer und Thierfelder fanden, dafs von den verschiedensten rein gezüchteten Hefearten unter den Aldosen nur d-Glucose und d-Mannose leicht, d-Galactose schwerer vergährbar ist und unter den Ketosen nur die d-Fructose der Gährung unterliegt. „Die Hefen sind in Bezug auf die Configuration des Moleküls sehr wählerisch; aber die Mehrzahl derselben zeigt den gleichen Geschmack, nur einige sind besonders empfindlich, wie Saccharomyces apiculatus, welcher sogar die Galactose verschmäht. Dieses Resultat mufs um so mehr überraschen, als dieselben Hefen von viel gröfseren Veränderungen des Moleküls nicht berührt werden, da sie ja, wie aus den älteren Versuchen bekannt ist, die Glycerose und die Mannononose vergähren.“ Diese Thatsachen suchen E. Fischer und Thierfelder in folgender Weise zu erklären: „Unter den Agentien, deren sich die lebendige Zelle bedient, spielen die verschiedenen Eiweifssubstanzen die Hauptrolle. Sie sind ebenfalls optisch activ, und da sie aus den Kohlehydraten der Pflanze synthetisch entstehen, so darf man wohl annehmen, dafs der geometrische Bau ihres Moleküls, was die Asymmetrie betrifft, im Wesentlichen dem der natürlichen Hexosen ähnlich ist. Bei dieser Annahme war es nicht schwer zu verstehen, dafs die Hefezellen mit ihrem asymmetrisch geformten Agens nur in diejenigen Zuckerarten eingreifen und gährungserregend wirken können, deren Geometrie nicht zu weit von derjenigen des Traubenzuckers abweicht“. E. Fischer und Thierfelder nehmen also an, dafs die gährungsfähigen Kohlehydrate in der Zelle direct der Gährung anheimfallen, während Cremer der Meinung ist, dafs dieselben erst in Hefeglycogen übergeführt werden. Erst aus diesem bilde sich Traubenzucker, und dieser sei der einzige direct gährungsfähige Zucker. Nach den Beobachtungen von F. Stohmann[1]) spiegelt sich die verschiedene Gährfähigkeit der Zuckerarten auch in ihren Wärmewerthen wieder. Ausnahmslos besitzt der labilere Körper einen höheren Wärmewerth als der stabilere. Die Glucose mit 673,7 Cal. gährt leichter als die Galactose mit 669,9 Cal. Die Fructose mit 675,9 Cal. besitzt ein hohes Gährungsvermögen, die Sorbinose mit 668,6 Cal. gährt nicht.

Die Hefen besitzen aber, wie bekannt, nicht nur die Fähigkeit, Monosaccharide zu vergähren, sondern auch Disaccharide. Der Gährung der letzteren geht stets eine Spaltung in die betreffenden Monosaccharide voraus. Dieselbe wird vermittelt durch Fermente, Enzyme, welche sich von den Hefezellen trennen lassen. Von solchen Fermenten war lange Zeit nur das Invertin bekannt. In den letzten Jahren hatten aber Duclaux, Bourquelot und andere

---

[1]) Zeitschr. f. Biolog. (1894) 31, 364.

französische Forscher[1]) in Hefe- und Schimmelpilzen eine Anzahl neuer Fermente (Maltase, Trehalase, Lactase) gefunden, zuweilen in denselben gleichzeitig mehrere, und die Frage erörtert, wie weit diesen Enzymen eine specifische Wirkung auf die Disaccharide zukomme. Im Anschluss an die soeben erwähnten Untersuchungen über die Gährfähigkeit der Kohlehydrate begann E. Fischer[2]) sich mit derselben Frage zu beschäftigen, und zwar unter dem Gesichtspunkte der Beziehung zwischen Configuration der Zuckerarten und Wirkung der Enzyme. Seine Versuche ergaben, dafs die einzelnen Enzyme immer nur auf bestimmte Glycoside wirken. Dies erklärt E. Fischer durch die Annahme, dass nur bei ähnlichem geometrischen Bau diejenige Annäherung der Moleküle stattfinden kann, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist — dafs Enzym und Glycosid wie Schlofs und Schlüssel zu einander passen müssen, um chemische Wirkung auf einander auszuüben.

Betrachtungen, welche für das Verständnifs der Einwirkung des Enzyms auf das zu spaltende Molekül sehr werthvoll sind, werden von F. Stohmann angestellt gelegentlich einer Besprechung der katalytischen Erscheinungen[3]).

Cl. Fermi und L. Pernossi[4]) behandeln unter Mittheilung einer Reihe eigener Beobachtungen die Wirkung der Wärme, des Sonnenlichtes, einiger Gase und anderer chemischer Stoffe auf Pepsin und Trypsin, ferner das Verhalten dieser Fermente beim Passiren von Thonfiltern und ihr Verhalten zu thierischen Membranen, die Wechselwirkung der proteolytischen Enzyme auf einander, das Schicksal der Enzyme im Organismus und endlich die Giftigkeit derselben.

J. W. Warren und C. W. Latimer[5]) führen den Nachweis des Ptyalogens in der Weise, dafs sie aus den Speicheldrüsen das vorhandene freie Ferment durch Extraction mit Chloroformwasser oder Fluornatriumlösung entfernen und dann die Drüsen in geeigneter Weise mit ganz verdünnter Essigsäure behandeln. Sie erhalten dann in vielen Fällen einen Auszug, der nach der Neutralisation gekochte Stärke in Zucker zu verwandeln vermag.

E. Cavazzani[6]) bestätigt die Angaben von F. Röhmann und M. Bial über das Saccharificationsvermögen des

---

[1]) Maly's Jahresber. d. Thierchemie (1894) 23, 641. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 2985, 3479. — [3]) a. a. O. — [4]) Zeitschr. f. Hygiene (1894) 18, 83. — [5]) Centralbl. f. Physiol. (1894) 8, 211. — [6]) Arch. ital. de Biolog. (1894) 20, 241.

Blutserums. Er findet, daſs dasselbe im Blute der Pfortader gröſser ist, als in den übrigen Gefäſsbezirken, und schlieſst hieraus, daſs das Ferment durch Resorption vom Darmcanal aus ins Blut gelange.

Auf Grund neuerer Versuche, die von K. Hamburger ausgeführt wurden, kommt F. Röhmann[1]) zu der Annahme, daſs in den thierischen Secreten, sowie im Blute neben der Diastase ein glucasisches Ferment enthalten ist. Die verschiedene Wirkung des Speichels, des Pancreassaftes, des Darmsaftes und des Blutes erklärt er durch die Unterschiede in den absoluten und relativen Mengen beider Fermente.

R. Neumeister[2]) studirte das Vorkommen und die Bedeutung eines eiweiſslösenden Enzyms in jugendlichen Pflanzen. Er fand ein derartiges gegen Salzsäure empfindliches, aber in 0,8 Proc. Oxalsäure Fibrin verdauendes Ferment ziemlich reichlich in gekeimten Mohn- und Rübsamen, in geringerer Menge im Mais; gewisse andere Keimlinge enthielten dasselbe nicht. Sämmtliche Keimlinge und jungen Gewächse, welche das Ferment enthielten, enthielten auch Pepton. Aber auch andere Pflanzen und Samen, in denen das Ferment nicht nachweisbar war, wie z. B. Lupinenkörner, enthielten trotzdem Pepton „in geradezu erstaunlicher Menge“; es bildet in ihnen also einen Reservestoff.

Schoumow-Simanowsky[3]) untersuchte an Hunden, denen eine Magenfistel und zur Ableitung der Mundhöhlenflüssigkeit einige Zeit später eine Oesophagusfistel angelegt worden war, den speichelfreien Magensaft. Derselbe bildete eine klare saure Flüssigkeit, deren Acidität einem Gehalt von 0,45 bis 0,56 Proc. HCl entsprach. Seine Verdauungskraft wurde nach dem Verfahren von Mette[4]) bestimmt.

Ein Niederschlag, der das verdauende Princip enthielt, wurde erhalten durch Aussalzen des Magensaftes mit Ammoniumsulfat, besser noch durch Abkühlen auf 0° C. Im letzteren Falle war derselbe aschenfrei und enthielt 50,73 Proc. C, 7,23 Proc. H, 1,16 Proc. Cl. N wurde nicht bestimmt.

M. Hahn[5]) verglich die Wirkung verschiedener anorganischer und organischer Säuren bei der Pepsinverdauung, E. Hübner[6]) nur den Einfluſs der verschiedenen Halogensäuren. Nach den Angaben des Letzteren verhält sich die Verdauungskraft der Halogensäuren umgekehrt wie ihr Molekulargewicht.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 3251. — 2) Zeitschr. f. Biolog. (1894) 30, 447. — 3) Arch. f. exp. Path. (1894) 33, 336. — 4) Arch. des sciences biologiques, St. Pétersbourg (1893) 2, Nr. 5. — 5) Virch. Arch. (1894) 137, 597. — 6) Ref. Centralbl. f. Physiol. (1894) 8, 551.

Gustav Töpfer[1]) empfiehlt zur Titrirung der freien anorganischen Säure im Magensaft als Indicator Dimethylamidoazobenzol. Alizarinsulfonsaures Natrium wird von der locker gebundenen Salzsäure nicht verändert; man erhält nach seiner Ansicht die Menge der letzteren, wenn man den Magensaft einmal unter Anwendung von Phenolphtaleïn und ein zweites Mal unter Anwendung von alizarinsulfonsaurem Natrium titrirt.

Als „Verdauung ohne Ferment" beschreibt A. Dastre[2]) die Umwandlungen, welche das Fibrin unter dem Einfluſs von Salzlösungen erfährt.

Mit dem Labferment des Magens beschäftigt sich Maurice Arthus[3]). Er beobachtete unter Anderem, daſs sich dasselbe in der Magenschleimhaut von erwachsenen Thieren, auch wenn dieselben freies Ferment nicht enthalten, schnell bildet, wenn man die Magenschleimhaut schwach ansäuert. Eine ausführliche historische Einleitung über das Lab und labähnliche Fermente findet sich in der Preisschrift von R. Peters (Rostock 1894).

Zu denjenigen Flüssigkeiten, deren Reactionsbestimmung mit groſsen Schwierigkeiten verbunden ist, gehört das Blut, nicht nur, weil dasselbe kohlensaure Salze und Phosphate enthält, sondern besonders auch wegen des Gehaltes an Eiweiſskörpern, die an und für sich für gewisse Indicatoren alkalisch, für andere sauer reagiren und sich in ihrer Reaction selbstverständlich noch ändern, je nach den Verbindungen, die sie mit Säuren und Basen eingehen. Auſserdem hängt dieselbe, wie sich aus den Versuchen von A. Loewy[4]) ergiebt, noch von einer Reihe anderer Momente ab. Die von diesem Forscher gefundenen Werthe für die Alkalescenz des Blutes sind höher als die bisher erhaltenen; die Alkalescenz von 100 ccm Menschenblut entspricht z. B. der Alkalescenz von 449,0 mg $NaOH$.

Leon Lilienfeld[5]) theilt in einer schönen und interessanten Arbeit ausführlich seine Untersuchungen über die Blutgerinnung mit.

F. Mittelbach[6]) bestimmte die specifische Drehung des Fibrinogens zu $[\alpha]_D$ —52,5°.

Marino-Zuco und C. Martini[7]) stellten aus dem Blute Neurin als Goldsalz dar, nachdem sie dasselbe vom Lecithin da-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) **19**, 104. — [2]) Compt. rend. (1894 I.) **118**, 995. Arch. de physiol. 1894, p. 919. — [3]) Arch. de physiol. 1894, p. 257. — [4]) Pflüg. Arch. 1894, **58**, 462. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) **20**, 89. Vergl. dieses Jahrb. (1893) **3**, 233. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) **19**, 289. — [7]) Arch. ital. de Biol. (1894) **21**, 437.

durch getrennt hatten, dafs sie das aus dem Alkoholextracte des Blutes gewonnene Platinsalz nach Zusatz von Wasser mit Aether behandelten; im Aether löst sich das Platindoppelsalz des Lecithins, das des Neurins bleibt in der wässerigen Lösung.

Lassar-Cohn[1]) untersuchte die Säuren der menschlichen Galle. Er erhielt eine der Fellinsäure Schotten's ähnliche Säure von der Zusammensetzung $C_{23}H_{38}O_4$ (Schotten hatte $C_{24}H_{40}O_4$ angenommen), daneben Cholalsäure, ferner Choleïnsäure, Palmitin-, Stearin- und Oelsäure, sowie Cholesterin, das er in der Rindergalle nie gefunden hatte.

Karl Landsteiner[2]) stellt durch Einwirkung von Brom auf die nach Hammarsten gewonnene Dehydrocholsäure eine Monobromdehydrocholsäure dar. Auch in der Biliansäure erfolgt bei Einwirkung von Brom eine Substitution. Zum Nachweis der Dehydrocholsäure dient folgende Reaction: Bringt man eine Lösung von Dehydrocholsäure in kohlensaurem Natrium mit alkalischem Diazobenzol zusammen, so färbt sich die Probe intensiv roth und Salzsäure erzeugt in derselben eine rothe Fällung.

Ueber die Bestimmung der Acidität des Harnes arbeiteten aufser E. Freund und G. Töpfer[3]) besonders Victor Lieblein[4]). Als Mafs derselben dient Letzterem die Menge des zweifachsauren Phosphats. Dieselbe wird in der Weise ermittelt, dafs man im Harn durch Titriren mit Uranlösung zuerst die Gesammtphosphorsäure ermittelt, dann in einer anderen Probe nach Freund die einfachsauren Phosphate mit Chlorbaryum fällt und im Filtrat die in Lösung bleibenden zweifachsauren Phosphate bestimmt. Da bei der Fällung mit Chlorbaryum ein kleiner Theil der im Harn ursprünglich als einfachsaure Verbindung vorhandenen Phosphorsäure in Lösung bleibt, mufs auf Grund der gemachten Erfahrungen der einfachsauren Phosphorsäure, deren Menge sich aus der Differenz der Gesammtphosphorsäure und der im Chlorbaryumfiltrat enthaltenen ergiebt, 3 Proc. zugezählt und dieselbe Gröfse von der gefundenen Phosphorsäure des zweifachsauren Phosphates abgezogen werden.

Zur Abscheidung der Kohlehydrate versetzt Karl Baisch[5]) den normalen Harn mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Schotten-Baumann'sche Reaction). Der entstandene Nieder-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) **19**, 563. — [2]) Ibid. (1894) **19**, 285. — [3]) Ibid. (1894) **19**, 84. — [4]) Ibid. (1894) **20**, 52. — [5]) Ibid. (1894) **19**, 339; **20**, 249.

schlag wird mit Natriumalkoholat zerlegt, die Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Die wässerige alkoholische Lösung wird mit Natronlauge annähernd neutralisirt und zur Abscheidung des Natriumsulfats mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Alkohol versetzt. Das alkoholische Filtrat wird nach dem Verjagen des Alkohols mit neutralem und basisch-essigsaurem Blei gefällt, das Filtrat der Bleifällung mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die Flüssigkeit gährt mit Hefe, dreht rechts und liefert mit Phenylhydrazin Glycosazon. Nach dem Vergähren erhält man noch ein mit dem Isomaltosazon übereinstimmendes Osazon. Aufser diesen Zuckerarten enthält das Benzoylestergemisch noch eine dextrinartige Substanz (thierisches Gummi).

Auf Grund des Verhaltens zu Kupfersulfat und Natriumbisulfit bezw. Natriumthiosulfat arbeitete Martin Krüger[1]) eine Methode aus, welche die gleichzeitige Bestimmung von Harnsäure und sogenannten Xanthinkörpern im Harne gestattet. Dieselbe wandten M. Krüger und Jacob[2]) auf normalen und leukämischen Harn an.

Innerhalb des pflanzlichen und thierischen Organismus scheinen katalytische Vorgänge eine bei Weitem gröfsere Rolle zu spielen, als man wohl allgemein bisher anzunehmen geneigt war. Wenn man mit Stohmann ein wesentliches Charakteristicum derselben darin sieht, dafs unter Zuführung einer geringen Menge von Energie labile chemische Verbindungen in stabilere Verbindungen übergehen, so kann man auch diejenige Erscheinung, an die in letzter Instanz alles Leben geknüpft ist, die Reduction der Kohlensäure im Chlorophyllorgan der Pflanze, als einen katalytischen Vorgang auffassen. Nach A. Bach[3]) erfolgt unter gewissen Bedingungen eine Zersetzung der Kohlensäure durch Sonnenstrahlen, ähnlich wie die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, Schwefel und Wasser so, dafs zunächst drei Moleküle H_2CO_3 übergehen in $2H_2CO_4 + C + H_2O$ und die entstandene Ueberkohlensäure zerfällt in $2CO_2 + H_2O_2$ beziehentlich $2CO_2 + H_2O + O$. Es entsteht also nach dieser Auffassung auch aufserhalb des Chlorophyllorgans neben Sauerstoff $C + H_2O$, d. h. die Elemente des Formaldehyds. Nur die erste Phase dieser Reaction brauchte unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen zu erfolgen, die Oxydation zweier Moleküle Kohlensäurehydrat auf

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 20, 170, 176. — [2]) Arch. f. Physiol. 1894, S. 374. — [3]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. (1894) 27, 341.

Kosten des dritten. Der Zuwachs an Energie-Inhalt durch Umwandlung der Aetherschwingung in chemische Spannkraft wäre hiernach vielleicht nur gering, das Wesentliche wäre die Aenderung in der Energieform, welche durch die Aetherschwingungen bewirkt wird. Die Zerlegung der Ueberkohlensäure könnte in der Pflanze auf einer katalytischen Wirkung gewisser Zellbestandtheile beruhen und wäre analog der Zerlegung von Wasserstoffsuperoxyd.

Solche katalytisch wirkende Substanzen sind wesentliche Bestandtheile aller Zellen; sie können den molekularen Sauerstoff zu energischeren Oxydationen befähigen (Oxydationsfermente von Moritz Traube). Sie sind nach W. Spitzer[1]) diejenigen Kräfte, auf denen die Fähigkeit des Blutes beruht, Traubenzucker in geringer Menge zu zerstören (Glycolyse Lépine's) und andere Substanzen, wie Benzylalkohol und Salicylaldehyd zu oxydiren, eine von Schmiedeberg und Jaquet geleugnete, von E. Salkowski gefundene und von S. E. Abelous und G. Biarnès[2]) bestätigte Thatsache. Die Letzteren, sowie neuerdings auch E. Salkowski[3]), benutzen dieselbe, um aus den Mengen Salicylsäure, die sich aus Salicylaldehyd bilden, auf die Oxydationsfähigkeit nicht nur des Blutes, sondern auch anderer Gewebe Rückschlüsse zu machen.

Neben den die Oxydation vermittelnden Sauerstoffüberträgern finden sich in den Geweben stets, und entstehen beim Absterben in gröfseren Mengen, reducirende Substanzen. Dieselben bewirken unter Anderem die Reduction der tellurigen Säure, sowie der Tellursäure zu metallischem Tellur. Unabhängig von dieser Reduction erfolgt die von Franz Hofmeister[4]) näher erforschte, höchst merkwürdige Bildung von Tellurmethyl, die ein Seitenstück bildet zu der von His[5]) gefundenen Bildung von Methylpyridylammoniumhydroxyd aus Pyridin. Diese Methylirung beruht nach der Annahme von Franz Hofmeister auf einem bisher unbekannten fermentativen Processe. Die Methylgruppe ist in den Geweben vorgebildet. Bei Anwesenheit von Pyridin und Tellur kommt es zur Methylirung dieser Stoffe, während normaler Weise methylhaltige Stoffe anderer Art, z. B. die Körper der Cholin- und der Kreatingruppe entstehen. Vielleicht verhält sich auch der Phosphor im Organismus ähnlich wie das Tellur.

Eine andere sehr interessante Synthese beobachtete Pascheles[6]). Er fand, dafs Cyanverbindungen beim Digeriren mit Eiweifskörpern in Rhodanverbindungen übergehen, und zwar ist es der locker

---

[1]) Berl. klin. Woch. (1894), Nr. 42. — [2]) Arch. de physiol. 1894, p. 591 u. 1895, p. 195. — [3]) Centralbl. f. med. Wissensch. 1894, 913. — [4]) Arch. f. exp. Path. (1894) 33, 198. — [5]) Dieses Jahrb. (1893) 3, 243. — [6]) Arch. f. exp. Path. (1894) 34, 281.

gebundene „bleischwärzende“ Schwefel derselben, welcher sich mit der Cyangruppe vereinigt.

Ganz unerwartet ist auch die Entstehung von Rhodanverbindungen im Organismus nach Einführung von Nitrilen. Während man erwarten sollte, dafs sich aus den Nitrilen die entsprechenden Säuren bildeten, findet nach den Beobachtungen von Lang[1]) eine Abspaltung der CN-Gruppe und Paarung derselben mit dem Schwefelwasserstoffrest statt, eine Reaction, welche man übrigens auch aufserhalb des Körpers erhalten kann, wenn man Acetonitril mit Schwefelnatrium in Substanz und festem Kali durch längere Zeit bei 40° C. erhält. Dieses Verhalten der Nitrile ist deswegen von Wichtigkeit, weil man aus dem geringen Rhodangehalte des normalen Harnes schliefsen kann, dafs beim intermediären Eiweifszerfall Nitril einschliefslich der Blausäure in irgend nennenswerther Weise nicht frei wird.

Fr. Köhne[2]) untersuchte das Verhalten einiger Säureimide im thierischen Organismus. Succinimid, Dibenzamid, Phtalimid, Benzoylharnstoff, Allophansäureäthylester, Benzylidenbiuret, Cyanursäure, Parabansäure und Alloxan werden unter Bildung von Ammoniak mehr oder weniger vollkommen zerstört, Saccharin, Biuret, Diphenyl- und Diphenolbiuret, Carbonyldiharnstoff gehen unverändert in den Harn über.

α-Picolin wird nach Rudolf Cohn[3]) im Organismus des Kaninchens zu α-Pyridincarbonsäure oxydirt. Letztere paart sich mit Glycocoll. Diese Paarung zeigen bekanntlich eine grofse Reihe von Säuren. Bemerkenswerth ist hierbei der Unterschied, den isomere Verbindungen zeigen. So wird z. B. nach Cohn beim Kaninchen die α-Naphtoësäure unverändert ausgeschieden, die β-Naphtoësäure zum Theil unverändert, zum Theil als β-Naphtursäure, umgekehrt paart sich beim Hunde die β-Naphtoësäure, während die α-Naphtoësäure als solche in den Harn übergeht.

Chinaldin, Orthomethylchinolin werden nach den Beobachtungen von Cohn[4]) im Organismus des Hundes zerstört, ebenso zum gröfsten Theil auch Paramethylchinolin; von letzterem erscheinen nur etwa 7 Proc. als Chinolincarbonsäure im Harne.

H. Tappeiner[5]) findet nach Eingabe von Chloralacetophenon, $CCl_3CHOHCH_2COC_6H_5$, im Harne und in der Niere Trichloräthyliden-Acetophenon, $CCl_3.CH = CHCOC_6H_5$; es findet also im Organismus ähnlich wie aufserhalb desselben durch concentrirte Schwefelsäure eine Wasserabspaltung statt.

---

[1]) Arch. f. exp. Path. (1894) 34, 247. — [2]) Inaug. Diss. Rostock 1894. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (1894) 27, 2904. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. (1894) 20, 210. — [5]) Arch. f. exp. Path. (1894) 3, 364.

Charakteristisch für die Genauigkeit, mit welcher eine Maschine wie der thierische Organismus arbeitet, ist es, dafs man das Calcium nicht durch das so nahe verwandte Strontium ersetzen kann. Nach Weiske[1]) gehen solche Thiere, welche an Stelle der Calciumsalze im Futter die im übrigen ungiftigen Strontiumsalze erhalten, unfehlbar zn Grunde.

---

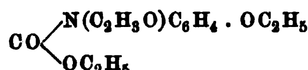
[1]) Landw. Jahrb. 1894.

Pharmaceutische Chemie.

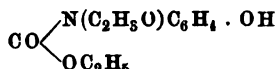
Von

H. Beckurts.

Die Zahl der im Berichtsjahre neu in den Arzneischatz eingeführten chemischen Arzneimittel ist keine sehr grosse gewesen. Das Acetyl-p-äthoxyphenylurethan:

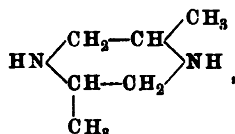


hat E. Merck dargestellt und Thermodin genannt; dasselbe bildet farblose, geruchlose und geschmacklose, weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 88° und ist von v. Mering als Fiebermittel und Nervinum empfohlen. Die Darstellung des diesem chemisch sehr ähnlichen Acetyl-p-oxyphenylurethans:



ist auch der Firma E. Merck patentirt worden. Dieser Körper führt den Namen Neurodin und dient nach v. Mering sowohl als Fiebermittel, wie auch als Antineuralgicum. Es bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 87°.

Lycetol ist das Tartrat des Dimethylpiperazins:



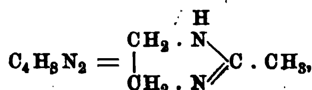
welches von H. Wittzack[1]) als Diureticum und Gichtmittel empfohlen ist. Dasselbe wird von den Farbenfabriken Fr. Bayer

---

[1]) Allgem. Med. Centralztg. 1894, Nr. 7.

und Co. dargestellt[1]), vermuthlich in der Weise, dafs dieselben nach der ihnen patentirten Piperazinmethode in dem vorliegenden Falle auf die Dinitrosoverbindung des Diphenyldimethylpiperazins schweflige Säure einwirken lassen, wobei neben salzsaurem Dimethylpiperazin als Nebenproduct Amidophenoldisulfosäure erhalten wird.

Eine ähnliche Wirkung wie das Lycetol besitzt nach Grawitz[2]) das von den Höchster Farbwerken dargestellte Lysidin. Lysidin ist nach A. Ladenburg[3]) identisch mit dem Aethylenäthenyldiamin:



welches zuerst A. W. v. Hofmann dargestellt hat. Man erhält das Hydrochlorid durch trockene Destillation von Natriumacetat mit Aethylendiaminchlorhydrat. Die freie Base schmilzt bei 105°, siedet bei 198°, bildet eine hygroskopische, röthlichweifse, krystallinische Masse, welche in Wasser leicht löslich ist. Unter den gut krystallisirenden Salzen des Lysidins zeichnet sich das harnsaure Salz durch seine aufserordentliche Leichtlöslichkeit in Wasser aus, indem es bei etwa 18° in 6 Thln. Wasser löslich ist, während das harnsaure Piperazin dazu ungefähr 50 Thle. bedarf.

Zahlreicher sind die als Antiseptica empfohlenen neuen Arzneistoffe. Das schon im vorjährigen Berichte erwähnte Trikresol der chemischen Fabrik auf Actien, vormals E. Schering, sowie andere Kresolpräparate (Cresolum crudum, Kresol Nördlinger, Liquor Cresoli saponatus) haben weiteren Eingang in die Therapie gefunden[4]). Als Antiseptica bei Erysipel und Gonorrhöe haben zwei Borsäurepräparate Verwendung gefunden, nämlich Aluminium borotartaricum oder Boral und Aluminium borotannicum oder Cutol. Ueber die Zusammensetzung dieser beiden Präparate konnte M. Leuchter[5]), der Darsteller derselben, keine ganz sichere Auskunft geben, das Cutol enthält nach ihm 76 Proc. Tannin, 13,23 Proc. Thonerde und 10,71 Proc. Borsäure.

Ein drittes Borsäure enthaltendes Antisepticum, Aluminium boroformicicum, findet nach J. Martenson[6]) bei Erkrankungen des Kehlkopfes Anwendung. Auch die Zusammensetzung dieses Salzes ist noch nicht sicher ermittelt, Martenson giebt als

---

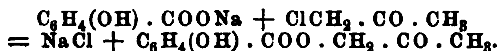
[1]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 76. — [2]) Deutsche med. Wochenschr. 1894, Nr. 41. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, S. 2952; Apoth.-Ztg. 1894, S. 801. — [4]) Vergl. H. Nördlinger: Zur Anwendung von Kresollösungen für Heilzwecke. Apoth.-Ztg. 1894, S. 149. — [5]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 763. — [6]) Ibid. 1894, S. 759.

vorläufiges Resultat seiner diesbezüglichen Untersuchungen an: 33,5 Proc. Thonerde, 14,9 Proc. Ameisensäure, 19,68 Proc. Borsäure und 31,92 Proc. Wasser.

Ein von Bernegau[1]) durch Vermischen von 2 Mol. Natriumsalicylat und 4 Mol. Borsäure dargestelltes Borsalicylat wird als ein ungiftiges, in Wasser lösliches Antisepticum empfohlen.

Ueberschwefelsaures Natrium in fester Form wird nach R. Löwenherz[2]) durch Eintragen von Ammoniumpersulfat in starke Natronlauge und Verdampfen bei niedriger Temperatur erhalten. Es wirkt stark oxydirend und soll auch als Antisepticum Verwendung finden. Cadmiumsalicylat, welches durch Auflösen von Cadmiumhydroxyd in Salicylsäurelösung erhalten wird, ist nach der Formel $(C_6H_4 . OH . COO)_2Cd$ zusammengesetzt und wird von Cesaris[3]) zur Behandlung eitriger Augenentzündungen benutzt.

Unter dem Namen Paraform wird ein polymerisirter Formaldehyd als Darmantisepticum empfohlen, welcher sich beim Erhitzen einer wässerigen Formaldehydlösung bildet. Als eines der besten und sichersten Desinficientien des Verdauungscanals wird von Bourget und Barbey[4]) das Salacetol empfohlen, dessen Darstellungsmethode der chemischen Fabrik Hoffmann und Schötensack in Ludwigshafen patentirt ist. Salacetol ist ein Salicylacetol, dessen Bildung aus Monochloraceton und Natriumsalicylat sich nach der folgenden Gleichung vollzieht:



$$C_6H_4(OH) . COONa + ClCH_2 . CO . CH_3$$
$$= NaCl + C_6H_4(OH) . COO . CH_2 . CO . CH_3.$$

Es krystallisirt in Nadeln, dieselben schmelzen bei 71°, sind unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether. Im Darm spaltet es sich in Salicylsäure und Acetol. Derivate des Salacetols hat H. Eckenroth[5]) dargestellt und beschrieben.

Als Darmantisepticum wird auch der Milchsäureäther des β-Naphtols unter den Namen Lactol oder Lactonaphtol benutzt. Das Lactol spaltet sich im Darm in Milchsäure und Naphtol. Auch Bismuthum β-naphtolicum, $(C_{10}H_7O)_3Bi . 3H_2O$, und Bismuthum phenylicum, $(C_6H_5O)_2BiOH + Bi_2O_3$, werden als Darmantiseptica gebraucht. Tannigen oder Acetyltannin wird von H. Meyer[6]) als ein neues Adstringens für den Darm empfohlen. Dasselbe hat dem Tannin gegenüber den Vortheil, dafs es im Magen ungelöst erst im Darm allmählich zur Wirkung gelangt. Das Tannigen ist nicht das Pentacetyltannin von Schiff,

1) Pharm. Ztg. 1894, S. 799. — 2) D. R.-P. Nr. 77340. — 3) Boll. Chim. Farm. 1894, 14, 417. — 4) Apoth.-Ztg. 1894, S. 90. — 5) Pharm. Ztg. 1894, S. 219. — 6) Deutsch. Med. Wochenschr. 1894, Nr. 31.

sondern enthält nur zwei Essigsäurereste, während drei Hydroxyle unverändert sind. Es bildet ein gelblichgraues, geschmackloses Pulver, welches bei 187 bis 190° unter Bräunung schmilzt, unter Wasser aber schon bei 50° zu einer fadenziehenden Masse erweicht.

In kaltem Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, wird aber leicht von kaltem Alkohol und verdünnten Lösungen von phosphorsaurem Natrium, Soda, Borax mit gelbbrauner Farbe gelöst. Die alkalischen Lösungen zerlegen sich durch anhaltendes Sieden oder auch nach tagelangem Stehen in Essigsäure und Gallussäure. Diese Eigenschaften liefsen die experimentell nachgewiesene Thatsache wahrscheinlich machen, dafs das Lösen und Wirksamwerden des Tannigens nur allmählich und nirgends in sehr intensivem Grade stattfindet.

Cesaris und Racchetti[1]) empfehlen Wismuthsulfit, durch Wechselzersetzung von Wismuthnitrat und Natriumsulfit dargestellt, als antiseptisches Mittel bei abnormen Gährungsprocessen im Magen und Darm.

Wismuthpyrogallat, $OH.C_6H_3<^{O}_{O}>BiOH$, wird von F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul dargestellt, ein amorphes, gelbgraues, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver mit 60,1 Proc. Gehalt an Wismuth. Nach V. Vittorio[2]) ist es selbst in gröfseren Dosen ungiftig und als Darmantisepticum geeignet.

Basisches Wismuthchrysophanat, ein amorphes, gelbes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver von der Formel $Bi(C_{15}H_9O_4)_3Bi_2O_3$, ist nach S. Torjescu-Burdujeni[3]) als Dermaticum in Salbenform anzuwenden.

Von dem Gedanken ausgehend, es könnten die Aetz- und Giftwirkungen des Quecksilbers durch Bindung an Schwefel gemildert werden, untersuchte H. Dreser[4]) Quecksilberdoppelsalze der Rhodanwasserstoffsäure und der Thioschwefelsäure. Dreser fand, dafs das krystallisirte Kaliumhyposulfitsalz, $3Hg(S_2O_3)_2 + 5K_2S_2O_3$, den Quecksilberalbuminatniederschlag löst, für Hefe ganz ungiftig, fast ungiftig für das isolirte Froschherz ist und Frösche erst in der vierfachen Zeit, als das Rhodandoppelsalz des Quecksilbers tödtet. Er empfiehlt das Hydrargyrum Kalium hyposulfurosum zur Verwendung bei subcutanen Injectionen. Von ähnlichen Erwägungen aus ist eine Aethylendiaminsilberphosphatlösung unter dem Namen Argentamin von der Chemischen Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, in den

---

[1]) Bolletino Chim. Farm. d. Pharm. Ztg. 1894, S. 817. — [2]) Ibid. 1894, S. 639. — [3]) Pharm. Ztg. 1894, S. 484. — [4]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1894, 32, 456.

Handel gebracht[1]), nachdem eingehende und sehr zufriedenstellende Versuche von Schäffer[2]) mit derselben ausgeführt sind. Die Chem. Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, hat versucht, gewisse organische, weder ätzend noch toxisch wirkende Basen als Lösungsmittel für eine Anzahl der gebräuchlichsten Antiseptica heranzuziehen und diese so in eine Form überzuführen, dafs Eiweifs nicht mehr coagulirt wird. Die antiseptische Kraft der so gewonnenen alkalischen Lösungen ist erheblich gröfser, als die der einfach wässerigen gleichconcentrirten Lösung des betreffenden Antisepticums, für welche Erscheinung nur der Umstand als Erklärung herangezogen werden kann, dafs das Antisepticum in der Lösung der organischen Basen durch Eiweifs nicht mehr gefällt und damit nicht der Wirkung entzogen wird. Als organische Base ist das Aethylendiamin, als Antiseptica sind Phenole und Silbersalze benutzt worden. Nach dem patentirten Verfahren verfährt man zur Herstellung von Phenollösungen, welche nicht mehr im Stande sind, Eiweifs zu coaguliren, so, dafs man 10 Thle. Aethylendiamin in circa 500 Thln. Wasser löst und hierzu 10 Thle. Kresol fügt. Um das erwähnte Argentamin zu erhalten, eine durch Eiweifs nicht coagulirbare Silbersalzlösung, trägt man 10 Thle. Silberphosphat allmählich unter Umrühren in eine Lösung von 10 Thln. Aethylendiamin in 100 Thle. Wasser ein.

Neben den neuen chemischen Arzneimitteln sind von ganz erheblichem Interesse zur Zeit die sogenannten physiologischen Arzneimittel, die Gewebesäfte und Secrete aus thierischen Körpern. Unter diesen steht zur Zeit im Vordergrunde des allgemeinen Interesses das Diphtherieheilserum von Behring. Die Versuche, Diphtherie mit dem Serum immunisirter Thiere zu heilen, haben bisher zu überraschenden Erfolgen geführt. Aus dem Stadium der Hypothese ist die Therapie der Antitoxine in das der Praxis übergetreten, und dadurch die materia medica um einen Stoff bereichert, welcher in dem bisherigen Arzneischatze noch nicht vertreten war und in Bezug auf Gewinnung und Prüfung ohne Gleichen dasteht. Als Heilmittel für Tuberculose wurde an Stelle des Koch'schen Tuberculins von Klebs das Antiphthisin oder Sozalbumose empfohlen. Tetanusantitoxin wurde von Tizzoni und Cattani aus dem Blute von Pferden und Hunden dargestellt, Tetanustoxalbumin ist ein aus Tetanusculturen abgeschiedenes Pulver. Spermin, der wirksame Bestandtheil der Brown-Séquard'schen Hodenflüssigkeit (Séquardin), wird jetzt von Merck in zwei Formen in den Handel gebracht: Sperminum pro injectione, es ist dies eine sterilisirte zweiprocentige

[1]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 211. — [2]) Zeitschr. f. Hygiene 1894, S. 189.

Lösung, und Essentia Spermini zum innerlichen Gebrauche, welche eine vierprocentige Lösung des Sperminnatriumdoppelsalzes darstellt.

Zahlreiche Arbeiten sind auf dem Gebiete der Prüfung und Werthbestimmung der Arzneimittel ausgeführt. Es ist dies ein Arbeitsfeld, welches immer mehr von Seiten des praktischen Apothekers bearbeitet wird, in je gröfserem Umfange die Darstellung der Arzneistoffe aus der Apotheke in die chemische Fabrik verlegt ist. Nur im beschränkten Mafse sind diese, lediglich ein specifisch pharmaceutisches Interesse besitzenden Arbeiten in dem Folgenden berücksichtigt.

Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmacie (s. d. Jahrbuch 1893, S. 248) behandelt H. Erdmann[1]) in einem längeren Aufsatze. Das käufliche Pental, C_5H_{10}, enthält nach A. Altschul[2]) Aldehyd, von dem das durch Destillation im Vacuum bei — 100° gewonnene Pental „Pictet“ frei ist. Aus der Rinde von Ilex aquifolium L. haben Schneegans und Brennert[3]) einen Ilicin genannten Kohlenwasserstoff, $C_{35}H_{60}$, isolirt. Eine sehr umfangreiche Erörterung fand auch in diesem Jahre sowohl in der medicinischen, wie in der pharmaceutischen Literatur das Chloroform, welchem neuerdings in dem Aether ein sehr bedeutender Concurrent entstanden ist.

Für die geringe Gefährlichkeit des Aethers kann die auf dem diesjährigen Chirurgencongress mitgetheilte Narkotisirungsstatistik gelten. Nach derselben kommt ein Todesfall auf 2655 Narkosen mit Chloroform, auf 8014 Narkosen mit Chloroform und Aether, auf 3662 Narkosen mit Bromäthyl, auf 22 268 mit Aether.

Das Chloroform „Anschütz“ (s. d. Jahrbuch 1892, S. 255) wird von O. Witzel[4]) als ein völlig ungefährliches Anästheticum empfohlen, dem alle Nachtheile des gewöhnlichen Chloroforms fehlen. Trotzdem wird auch wohl dieses Chloroform als ein schweres Herzgift angesehen werden müssen. Schacht[5]) bestätigt neuerdings die Beobachtung von Biltz, dafs auch bei Gegenwart von Alkohol die Zersetzung des Chloroforms sofort beginnt, und die bei alkoholhaltigem Chloroform erst nach längerer Zeit eintretende sichtbare Veränderung eine Folge der chemischen Zersetzung des Alkohols ist, welche ihrerseits nur durch die Zersetzungsproducte des Chloroforms bewirkt werden kann. Nach J. Thilo[6]) entziehen sich Unterschiede zwischen zwei Chloroformsorten häufig dem Nachweise durch chemische Reactionen, können aber recht wohl durch feinere physikalische Metho-

[1]) Arch. Pharm. 1894, S. 1. — [2]) Ber. d. pharm. Ges. 1894, S. 254. — [3]) Arch. Pharm. 1894, S. 532. — [4]) Centralbl. f. Chirurg. 1894, S. 522. — [5]) Ber. d. pharm. Ges. 1894, S. 197. — [6]) Pharm. Ztg. 1894, S. 543.

den, z. B. durch Bestimmung der Brechungsexponenten und der Viscosität, ermittelt werden.

In Folge seiner Verwendung als Narkotisirungsmittel hat der Aether eine erhöhte Bedeutung für die Pharmacie gewonnen. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit den Prüfungsvorschriften desselben und den Mitteln, um eine Zersetzung des Aethers zu verhüten. Nach Vulpius [1]) ist jeder Aether unbedenklich zur Narkose brauchbar, welcher allen Anforderungen des deutschen Arzneibuches entspricht. Thoms und Günther [2]) weisen nach, dafs Aether unter gewissen Umständen durch den Sauerstoff der Luft eine Oxydation erleidet, auch wenn er vor Licht geschützt aufbewahrt wird. Sie empfehlen deshalb die Aufbewahrung des für die Narkose bestimmten Aethers in kleinen vollgefüllten Flaschen. Uebrigens färbt selbst der reinste Aether fuchsinschweflige Säure roth und röthet feuchtes blaues Lackmuspapier.

Nach Homeyer [3]) sind die Aethernarkosen bei künstlicher Beleuchtung in ausgiebig ventilirten Räumen vorzunehmen, da sonst durch unvollständige Verbrennung der Aetherdämpfe an offenen Gasflammen acetylenhaltige Gase entstehen, die einen heftigen Reiz auf die Schleimhäute ausüben.

Die Anwendung der wässerigen Lösung des Formaldehyds [Formalin (s. d. Jahrb. 1893, S. 248)] hat im Berichtsjahre an Ausdehnung gewonnen. Auch in das deutsche Arzneibuch ist die 40procentige Lösung als Formaldehydum solutum aufgenommen.

Die in Lösungen von Jodoform eintretenden Veränderungen beruhen nach E. Schär [4]) keineswegs nur auf einfacher Sauerstoffwirkung, sondern werden namentlich veranlafst durch die Eigenschaft des Jodoforms, Sauerstoff zu ozonisiren.

Eine Verbindung von Chloralhydrat mit Coffeïn:



$$C_8H_{10}N_4O_2 + CH_3 . CH(OH)_2 + H_2O,$$

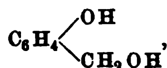
welche vor dem Coffeïn den Vorzug der leichten Löslichkeit besitzt, ist von Schering dargestellt [5]).

Ueber Cholin und Muscarin liegen Untersuchungen von G. Nothnagel [6]) vor, welche auf Veranlassung E. Schmidt's ausgeführt wurden.

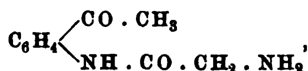
Von Meister, Lucius und Brüning ist durch Reduction von Resorcin in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam ein bei 104 bis 108° schmelzendes Dihydroresorcin dargestellt, welches

[1]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 6. — [2]) Ber. d. pharm. Ges. 1894, S. 229. — [3]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 234. — [4]) Schweizerische Wochenschr. f. Chem. und Pharm. 1894, Nr. 40. — [5]) D. R.-P. Nr. 77103. — [6]) Arch. d. Pharm. 1894, S. 261.

als Antisepticum Verwendung finden soll [1]). Synthetisch gewinnen F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul nach einem von Lederer angegebenen Verfahren durch Condensation von Formaldehyd mit Phenol das Saligenin,



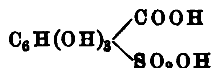
welches als Ersatz des Chinins empfohlen wird. Auch andere Phenole geben mit Formaldehyd Condensationsproducte, deren Prüfung auf therapeutische Verwendbarkeit noch aussteht. Die Glycocollderivate der Amidoacetophenone:



welche nach A. Voswinkel [2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf die drei isomeren Chloracetamidoacetophenone entstehen, sollen hypnotische Wirkung haben.

Marasse [3]) ist ein Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure patentirt, welches darauf beruht, dafs ein inniges Gemisch von Phenol und Pottasche mit Kohlensäure in höherer Temperatur behandelt wird. Salol wird nach dem D. R.-P. Nr. 74 542 durch Erhitzen von Phenol mit dem Polysalicylid auf 180 bis 220° dargestellt.

Das schon im Jahrbuche 1893 erwähnte Lactophenin ist von H. Thoms [4]) sorgfältiger untersucht. Die Darstellung einer sulfurirten Gallussäure:



ist den Farbenfabriken von Fr. Bayer u. Co. patentirt worden [5]). Sie soll an Stelle der Gallussäure vortheilhaft medicinische Verwendung finden. E. Bourquelot [6]) hat Methylsalicylat in einheimischen Pflanzen, so z. B. in Polygala vulgaris L., Polygala depressa Wenderoth, Polygale calcarea F. Schultz, Monotrapa hypopilys L., aufgefunden. R. Hefelmann [7]) hat auf die Thatsache, dafs o-Benzoësäuresulfinid (Saccharin) durch Behandlung mit 70- bis 73procentiger Schwefelsäure vollständig in saures o-sulfobenzoësaures Ammon verwandelt wird, während p-Sulfaminbenzoësäure keine Veränderung erleidet, ein Verfahren zur Werthbestimmung des Saccharins gegründet. Es wird in dem Filtrat

---

[1]) D. R.-P. Nr. 77 317. — [2]) Pharm. Ztg. 1894, S. 537. — [3]) D. R.-P. Nr. 73 279. — [4]) Ber. d. pharm. Ges. 1894, S. 161. — [5]) D. R.-P. Nr. 74 602. — [6]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, p. 433. — [7]) Pharm. Centralh. 1894, S. 105.

von der unveränderten p-Sulfaminbenzoësäure der Gehalt an Stickstoff bestimmt und daraus die Menge des o-Benzoësäuresulfinids berechnet. Die Trennung des o-Toluolsulfamids und des p-Toluolsulfamids ist Dr. F. v. Heyden Nachfolger auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Alkalisalze patentirt worden[1]). Als Mittel gegen Keuchhusten ist mandelsaures Antipyrin unter dem Namen „Tussol" in den Verkehr gebracht.

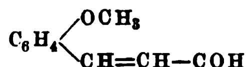
Die Kenntnifs der ätherischen Oele hat in den letzten Jahren aufserordentliche Fortschritte gemacht, sowohl was die Kenntnifs der wesentlichsten Bestandtheile derselben anbelangt, wie auch hinsichtlich der Fabrikation der Oele selbst. Die Namen O. Wallach, wie Schimmel und Co. sind mit diesem Zweige der chemischen Wissenschaft daurend aufs Innigste verknüpft. Die Firma Schimmel u. Co. theilte in ihrem Herbstberichte eine Anzahl Methoden zur quantitativen Bestimmung wichtiger Bestandtheile (Ester und Alkohole) ätherischer Oele mit.

In Fortsetzung seiner Mittheilungen über Terpene und ätherische Oele zeigte O. Wallach[2]), dafs sich die Oxime cyklischer Ketone leicht unter Abspaltung von Wasser in Nitrile verwandeln lassen. Hierbei ergab sich, dafs bei dieser Nitrilbildung eine Aufspaltung des Kohlenstoffringes erfolgt, und die cyklischen Verbindungen in ungesättigte aliphatische übergehen. Diese Thatsache ist um so interessanter, weil die neuen künstlich gewonnenen Fettverbindungen in allernächster Beziehung stehen zu einigen, natürlich in ätherischen Oelen vorkommenden Substanzen, welche als Träger ausgezeichneter pflanzlicher Aromata betrachtet werden müssen. Von dem gewöhnlichen Menthonoxim vom Schmelzpunkt 59° gelangt man durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid zum Menthonitril, $C_9H_{17}CN$, und kocht man dieses mit Natriumalkoholat, destillirt das unveränderte Nitril mit Wasserdämpfen ab, so erhält man das in atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Säureamid, $C_9H_{17}CONH_2$, welches mit dem Menthonoxim isomer ist. Bei der Reduction des Menthonitrils mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhält man zwei Basen: Menthonylamin oder aliphatisches Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$, dessen Oxalat in Wasser schwer löslich ist und die Base $C_{10}H_{23}NO$, welches ein leicht in Wasser lösliches Oxalat liefert. Erwärmt man das Oxalat des Menthonylamins mit concentrirter Natriumnitritlösung und destillirt mit den Wasserdämpfen, so erhält man einen Alkohol, $C_{10}H_{19}OH$, von angenehmem, an Rosen erinnerndem Geruch, welcher mit dem Menthol isomer ist und grofse Aehnlichkeit mit dem Linalool zeigt. Das Acetat des Alkohols, $C_{10}H_{19}OH$, zeigt ganz wie das Linaloolacetat den Bergamottgeruch. Oxydirt

[1]) D. R.-P. Nr. 77435. — [2]) Liebig's Annalen 1894, S. 278, 302.

man den Alkohol mit Chromsäure, so wird ein Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$, erhalten, welcher durch intensiven Apfelsinengeruch ausgezeichnet ist. Ein von Wallach aus Oleum Aurant. cort. isolirter Aldehyd roch diesem Aldehyd ungemein ähnlich. Durch Reduction des Carvons mit wässerigem oder alkoholischem Alkali und Zinkstaub entsteht nach O. Wallach[1]) ein Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, welches die Eigenschaften eines Ketons, nicht solche eines Alkohols besitzt. Derselbe Forscher[2]) erkannte das Champacol, welches E. Merck aus dem Champacaholz durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen hatte, als ein Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{25}OH$, und identisch mit dem von Schimmel u. Co. aus dem Guajacholze isolirten Guajol.

Das Stearopten des Cassiaöles bildet nach Schimmel u. Co.[3]) bei 46 bis 47° schmelzende Krystalle, besitzt die Eigenschaften eines ungesättigten Aldehyds von der Constitutionsformel



und ist als Adehyd der β-Methyläthercumarsäure zu betrachten.. Auch ist es gelungen, denselben auf synthetischem Wege durch Condensation von Methyläthersalicylaldehyd und Acetaldehyd mit Natronlauge darzustellen.

Das Hopfenöl hat A. Chapman[4]) untersucht und in demselben unter anderem ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, welches er Humulen nannte, gefunden.

Im amerikanischen Pfefferminzöl wurde von Power und Kleber[5]) die Gegenwart folgender Bestandtheile nachgewiesen: Acetaldehyd, Valeraldehyd, Essigsäure, Isovaleriansäure, Phellandren, Linkslimonen, Pinen, Lineol, Menthol, Menthon, Menthylacetat, Menthylvalerianat, der Menthyläther einer Säure der Formel $C_8H_{12}O_2$, endlich ein Lacton, $C_{10}H_{12}O_2$, und Cadinen, $C_{15}H_{24}$. Der Gehalt des als Ester vorhandenen Menthols bewegt sich zwischen 3,45 und 14,12 Proc., die Menge des freien Menthols zwischen 24,2 bis 72,7 Proc.

Bekanntlich hat Eckart festgestellt, dafs Rhodinol, $C_{10}H_{18}O$, ein Hauptbestandtheil des Rosenöls ist (Arch. Pharm. **229**, 335). Monnet und Barbier[6]) wollten darauf gefunden haben, dafs Rhodinol auch im französischen Geraniumöl enthalten sei. Daraufhin von Bertram und Gildemeister[7]) ausgeführte Untersuchungen haben ergeben, dafs im Geraniumöl kein Rhodinol

---

[1]) Ann. d. Chem. 1894, S. 279, 377. — [2]) Ibid. 1894, S. 279, 391. — [3]) Handelsber. 1894, S. 10. — [4]) Chem.-Ztg. 1894, S. 2064. — [5]) Fritzsche Brothers Circular Nr. 3; Arch. d. Pharm. 1894, S. 639. — [6]) Compt. rend. **117**, 1092. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 1894, **49**, 185.

enthalten ist, dafs aber auch sowohl das türkische wie das deutsche Rosenöl nur Geraniol enthalten. Rhodinol ist unreines Geraniol. Die aus Palmarosaöl von Adropogon Schoenanthus, aus afrikanischem Geraniumöl, aus Citronellöl und aus türkischem und deutschem Rosenöl hergestellte Geraniole sind identisch. Das Geraniol ist im Rosenöl begleitet von einer honigartig riechenden Substanz, welche im Verein mit Geraniol den eigenthümlichen Rosengeruch hervorbringt. Die Isolirung derselben ist Bertram und Gildemeister noch nicht gelungen. Nach A. Hesse[1]) kommt in den Geraniumölen und im Rosenöl aufser Geraniol noch Reuniol vor.

Lavendelöl besteht nach G. Bouchardat[2]) im Wesentlichen aus Linalol, Eucalyptol und Laurineencampher. Baldrianöl enthält nach Oliviero[3]) linksdrehendes Camphen, ein linksdrehendes Térebenten und ein linksdrehendes Citren.

Bisher waren nur drei Vertreter der Senföle aus Pflanzentheilen dargestellt, nämlich das Allylsenföl aus den Samen von Brassica nigra, das Isobutylsenföl aus dem Kraute von Cochlearia officinalis, das Sinalbinsenföl oder Paraoxybenzylsenföl aus den Samen von Sinapis alba, neuerdings haben nun J. Bertram und K. Walbaum[4]) gefunden, dafs das Resedawurzelöl fast vollständig aus Phenyläthylsenföl, $C_6H_5C_2H_4NCS$, besteht.

C. Gillet[5]) betrachtet den Campher als ein Phoron, in welchem ein Wasserstoffatom durch CH_3 ersetzt ist. Durch Condensation von 2 Mol. Aceton mit 1 Mol. Methylaceton erhielt er auch einen krystallinischen, sublimirbaren, dem Aussehen und dem Geruch nach mit dem Campher identischen Körper, zu dessen Analyse es leider noch an Material mangelte.

J. Bertram und H. Walbaum[6]) erhielten aus Campher durch Erwärmen mit Essigsäure und einer kleinen Menge Mineralsäure einen Essigsäureester, $CH_3.COOC_{10}H_{17}$, und aus diesem durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge ein dem Borneol isomeres Isoborneol. Dieses wird durch Kochen mit Salpetersäure zu einem Keton, $C_{10}H_{16}O$, oxydirt, welches von dem gewöhnlichen Laurineencampher nicht zu unterscheiden ist. Bertram und Walbaum benutzen die Ueberführung des Camphers in Isoborneol zum Nachweis von Campher in ätherischen Oelen. Das Isoborneol bildet dünne, federartige Blättchen, welche unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind und bei 212° C. schmelzen.

Aus der grofsen Zahl der Alkaloiduntersuchungen sei auf die folgenden an dieser Stelle hingewiesen. Erhitzt man

---

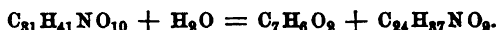
1) Journ. f. prakt. Chem. 1894, 50, 472. — 2) Compt. rend. 117, 53. — 3) Ibid. 117, 1096. — 4) Journ. f. prakt. Chem. 1894, 50, 555. — 5) Ibid. 1894, 49, 1. — 6) Ibid. 1894, 49, 15.

Aconitin auf seinen Schmelzpunkt (188 bis 190°), so giebt es etwa 10 Proc. Essigsäure ab, und es hinterbleibt ein neues Alkaloid: Pyraconitin:



$$C_{33}H_{45}NO_{12} = C_2H_4O_2 + C_{31}H_{41}NO_{10},$$

welches Wyndham, R. Dunstan und F. H. Carr[1]) als einen amorphen, in Alkohol, Chloroform und Aether leicht löslichen Firniſs beschreiben. Bei der Behandlung mit Natronlauge entsteht aus dieser neuen, nicht giftigen Base Benzoësäure und Pyraconin:



$$C_{31}H_{41}NO_{10} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{24}H_{37}NO_9.$$

Die Zusammensetzung des krystallinischen Aconitins haben Freund und Beck[2]) zu $C_{34}H_{47}NO_{11}$ gefunden; nach denselben Autoren existirt das sogenannte Apoaconitin nicht und ist das Japaconitin aus den japanischen Aconitknollen mit dem Aconitin identisch. Wie Purfürst und Ehrenberg fanden auch Freund und Beck vier Methoxylgruppen im Aconitin.

Aus dem Rhizom von Aconitum septentrionale isolirte H. v. Rosendahl[3]) drei neue Alkaloide:

1. Lappaconitin . . . . $C_{34}H_{48}N_2O_8$,
2. Septentrionalin . . . . $C_{31}H_{48}N_2O_9$ und
3. Cynoctonin . . . . $C_{33}H_{55}N_2O_{13}$.

Aus einem als Coniin purissimum von E. Merck bezeichneten Coniin konnte R. Wolffenstein[4]) neben circa 95 Proc. reinen Rechtsconiins ungefähr 5 Proc. Methylconiin, $C_9H_{19}N$, isoliren, welches synthetisch aus Coniin und methylschwefelsaurem Kalium von Ladenburg zuerst dargestellt wurde. Bei dieser Gelegenheit stellte Wolffenstein auch chemisch reines Rechtsconiin dar, und berichtigte ältere Angaben über dessen Salze und deren Schmelzpunkte.

Das neben Berberin und Hydrastin in dem Rhizom von Hydrastis canadensis vorkommende Canadin, $C_{20}H_{21}NO_4$, hat E. Schmidt[5]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Derselbe Forscher[6]) untersuchte auch das Corydalin und dessen Beziehungen zum Berberin. Beiträge zur Kenntniſs der Corydalisalkaloide lieferten auch J. Dobbie und A. Lauder[7]). Hyoscin Ladenburg's konnte E. Schmidt[8]) aus Hyoscyamussamen und anderen Solanaceen nicht isoliren, stets wurde nur Scopolamin gefunden. Auf Veranlassung von E. Schmidt[9])

[1]) The Pharm. Journ. and Transact. 1894, Nr. 1230, p. 531. — [2]) Berl. Ber. 1894, 27, 725. — [3]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 112. — [4]) Berl. Ber. 1894, S. 2611. — [5]) Arch. d. Pharm. 1894, S. 136. — [6]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 752. — [7]) Chem.-Ztg. 1894, S. 1954. — [8]) Arch. d. Pharm. 1894, S. 409. — [9]) Apoth.-Ztg. 1894, Nr. 98.

untersuchte Lubold verschiedene Scopoleïne, so z. B. das Salicylscopoleïn, $C_{15}H_{17}NO_4$, das Tropylscopoleïn, $C_{17}H_{21}NO_4$.

Das Eserin krystallisirt aus Benzin nach A. Petit und M. Polonovsky[1]) in grossen, flachen, durchscheinenden Prismen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}N_3O$, welche bei 105 bis 106° schmelzen.

Die Untersuchung der Basen von Chelidonium majus, über welche E. Schmidt (Arch. Pharm. 1893, S. 136) berichtete, ist auch von N. Orlow[2]) in Angriff genommen.

A. Pinner[3]) hat eine mit dem Nicotin isomere Base, Metanicotin, dargestellt. Man erhält die Benzoylverbindung dieser neuen Base durch Erhitzen von Nicotin mit überschüssigem Benzoylchlorid, und aus dieser durch Erhitzen mit Salzsäure die neue Base, welche ein bei 275 bis 278° siedendes Oel von schwachem, an Nicotin erinnerndem Geruch darstellt und optisch inactiv ist. Das Pikrat ist nach der Formel



$$C_{10}H_{14}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7 + H_2O$$

zusammengesetzt und schmilzt bei 140°, während das Pikrat des Nicotins wasserfrei ist und bei 218° schmilzt.

Ueber Cacteenalkaloide berichtete A. Heffter[4]). Das aus Anhalonium fissuratum isolirte Alkaloid ist Anhalin genannt, es ist krystallinisch und schmilzt bei 115°; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{17}NO$, mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze. Pellotin ist ein aus Anhalonium Williamsi isolirtes Alkaloid genannt, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_{21}NO_3$ entspricht.

In Anhalonium Lewinii fand L. Lewin[5]) das Alkaloid Anhalonin, $C_{12}H_{15}NO_3$.

Ein neues, aus dem Opium isolirtes Alkaloid nannte O. Hesse[6]) Laudanidin. Die Untersuchungen über Codeïn hat W. Göhlich[7]) fortgesetzt.

Das Studium der Alkaloide der Granatwurzelrinde ist von Ciamician und Silber[8]) fortgesetzt.

Vellosin nennt M. Freund[9]) ein aus der in Brasilien als Fiebermittel gebrauchten Pereirorinde von Geissospermum Vellosi isolirtes Alkaloid, welches sich von dem Geissospermin Hesse's ($C_{19}H_{22}N_2O_2$) verschieden erwies. Die Zusammensetzung des Vellosins entsprach der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_4$.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, 29, 55. — [2]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, S. 689. — [3]) Berl. Berichte 1894, S. 1053. — [4]) Ibid. 1894, S. 2975. — [5]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. 1894, S. 374. — [6]) Liebig's Annalen 1894, 282, 208. — [7]) Arch. d. Pharm. 1894, S. 154. — [8]) Berl. Ber. 1894, S. 2975. — [9]) Ibid. 1894, S. 247.

Das von E. Jahns aus den Samen von Trigonella foenum graecum isolirte Trigonellin, welche derselbe als identisch mit dem Methylbetaïn der Nicotinsäure erkannte, haben E. Schulze und S. Frankfurt[1]) auch in den Samen von Pisum sativum und Cannabis sativa aufgefunden.

P. C. Plugge[2]) wies die Identität von Sophorin, dem Alkaloide aus Sophora tomentosa, mit dem Cytisin nach[3]).

Das wichtige Gebiet der quantitativen Alkaloidbestimmungen in Drogen und narkotischen Extracten ist Gegenstand mehrerer Arbeiten gewesen. Das von v. Ledden-Hulsebosch (s. Jahrb. d. Chem. 1893, S. 253) vorgeschlagene Verfahren ist von E. Dieterich[4]) nicht sehr günstig, von Liljenström[5]) günstig beurtheilt worden. Ein sehr brauchbares Verfahren zur Bestimmung von Alkaloiden in Drogen hat C. C. Keller[6]) ausgearbeitet. Dasselbe ist von H. Beckurts[7]) mit anderen Methoden verglichen worden, und stehen die von diesem erhaltenen Resulte unter einander in guter Uebereinstimmung.

Die Harze definirt A. Tschirch[8]) als Ester aromatischer Säuren mit Alkoholen, welche er Resinole nennt. Die Resinole unterscheidet er als Resinole im engeren Sinne und als Resinotannole. Auf Veranlassung von Tschirch sind eine Anzahl von Harzen und Balsamen einer Untersuchung unterzogen, so das Galbanumharz von A. Conrady[9]), der Perubalsam von H. Trog[10]), der Tolubalsam von P. Oberländer[11]), der Succinit von C. Aweng[12]). Eine chemische Untersuchung des Harzes der echten Jalape hat Nicolai Kromer[13]) ausgeführt. Nach ihm ist das Convolvulin ein gemischtes Säureanhydrid, welches mit Alkalien Convolvulinsäure und Methyläthylessigsäure giebt. Die Convolvulinsäure ist isomer mit Jalapinolsäure resp. Scammonolsäure, und liefert bei der Hydrolyse Convolvulinolsäure und Glykose.

In der echten Cotorinde fanden Ciamician und Silber[14]) Phenylcumalin, $C_6H_5 . C_5H_3O_2$, welches sich vom Paracotoin durch das Fehlen der Bioxymethylengruppe, CH_2OH_2, unterscheidet.

Geschichtliches. Für historische Arbeiten sich interessirende Kreise soll auf eine interessante Mittheilung E. v. Lipp-

---

1) Berl. Ber. 1894, 27, 769. — 2) Arch. d. Pharm. 1894, S. 444. — 3) In Sophora japonica ist nach Plugge kein Alkaloid vorhanden, dagegen nach Schunck ein gelber Farbstoff, welcher gleichfalls mit dem Namen Sophorin belegt worden ist (vergl. Cap. Theer- und Farbenchemie). — 4) Pharm. Ztg. 1894, S. 18. — 5) Ibid. 1894, S. 56. — 6) Schweiz. Woch. f. Chem. u. Pharm. 1894, Nr. 5, 6, 7, 12, 13. — 7) Apoth.-Ztg. 1894, S. 750. — 8) Ibid. 1894, 752. — 9) Arch. d. Pharm. 1894, S. 98. — 10) Ibid. 1894, S. 70. — 11) Ibid. 1894, S. 559. — 12) Ibid. 1894, S. 600. — 13) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, Nr. 1. — 14) Berl. Ber. 1894, S. 841.

mann's[1]) hingewiesen werden. Dieselbe betrifft die Geschichte der Alraunwurzel, der Wurzel von Mandragora officinalis, und ihr anhängenden Aberglauben, wodurch der Sinn der bekannten Worte des Mephistopheles in Goethe's Faust: „Da stehen sie umher und staunen, Vertrauen nicht dem hohen Fund, Der Eine faselt von Alraunen, Der Andere von dem schwarzen Hund“ klar gelegt wird.

Literarisches. Im Laufe des Jahres 1894 erschien im Verlage von Friedr. Vieweg und Sohn in Braunschweig von E. Schmidt's Pharmaceutische Chemie die 1. Abtheilung (der noch eine 2. und 3. Abthl. folgen) des II. Bandes in 3. Auflage; von B. Fischer's Chemie für Pharmaceuten ebenfalls die 3. Auflage im Verlage von F. Enke in Stuttgart.

[1]) Abhandlungen der Naturw. Gesellschaft zu Halle, Bd. XX.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

H. Beckurts.

Am 4. August 1894 sind auf Einladung des Directors des Kaiserlichen Gesundheitsamtes Vertreter der Chemie und Mikroskopie der Nahrungs- und Genufsmittel zusammengetreten, um darüber zu berathen, wie durch Vereinbarung von einheitlichen Untersuchungsverfahren und Beurtheilungsnormen dem Gesetze vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie dessen Ergänzungsgesetzen eine erfolgreichere Wirkung verliehen werden könne. Die Aufgabe, einheitliche Untersuchungsverfahren für das ganze Deutsche Reich zu schaffen, erscheint jetzt um so bedeutungsvoller, als durch die mit dem 1. October 1894 ins Leben getretene Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker eine bessere Ausbildung der mit der Controle der Nahrungsmittel zu beauftragenden Sachverständigen angestrebt wird. Die in Eisenach tagende Versammlung hat die Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsverfahren übernommen, ihre Aufgabe für eine dauernde erklärt und den Director des Kaiserlichen Gesundheitsamtes einstimmig ersucht, bei der Reichsverwaltung dahin zu wirken, dafs eine ständige Commission von anerkannten Fachmännern eingesetzt werde, welche als technischer Beirath der Reichsverwaltung die Aufgabe erhält, einheitliche Untersuchungsverfahren auf dem Gebiete der Chemie und Mikroskopie der Nahrungsmittel, Genufsmittel und Gebrauchsgegenstände für das Deutsche Reich zu berathen und festzustellen.

Ein internationaler Congrefs von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern hat weiterhin am 23. September 1894 in Wien stattgefunden, auf welchem die Principien zur Ausarbeitung eines Codex alimentarius internationalis

erörtert und festgestellt, sowie die zur Durchführung solcher Principien nothwendigen Maſsnahmen berathen wurden. Es wurde ein internationales Executivcomité mit dem Rechte der Cooptation und Wien als Sitz desselben gewählt. Als Mitglieder des Comités sind Bouché, Hilger und E. Ludwig bestimmt worden.

Aus der groſsen Zahl der im Berichtsjahre ausgeführten experimentellen Untersuchungen konnte bei dem beschränkten, für diesen Bericht zur Verfügung stehenden Raume nur auf die wichtigsten hingewiesen werden.

Eine sehr umfangreiche Arbeit über die Aufgaben und Leistungen der Milchsterilisation gegenüber den Darmkrankheiten der Säuglinge ist von Th. Flügge[1]) veröffentlicht worden, in welcher derselbe sich gegen die bisherige Annahme wendet, daſs durch einstündiges Kochen sterilisirte Milch wirklich keimfrei werde, und daſs sich ein Wachsen von Bacterien in der Milch stets durch augenfällige Zersetzungserscheinungen verrathen müsse. Nach Mittheilungen von H. Beckurts[2]) läſst sich die Milch im Groſsen ohne Veränderungen ihrer Farbe und ihres Geschmackes sterilisiren, wenn nur die Milch von anhaftendem Schmutz mechanisch gereinigt und hinreichend hoch und lange erhitzt wird. Ebenfalls nach Untersuchungen von H. Beckurts[3]) ist auch der Austritt von Fett aus der Emulsion in sterilisirter Milch bei Weitem nicht so groſs, wie Renk[4]) seiner Zeit auf Grund von Versuchen annehmen muſste, sobald die Sterilisation (das Erhitzen) unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln ausgeführt wird.

Nach vergleichenden Untersuchungen von E. Späth[5]) bewirkt das Kochen der Milch eine nennenswerthe Aenderung im Fettgehalte nicht. Etwa 0,1 Proc. Fett bleibt in dem auf der kochenden Milch sich bildenden Eiweiſshäutchen eingeschlossen.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes in der Milch nach der Methode von Soxhlet und Henkel hat Schaffer[6]) in Zürich ein leicht zu handhabendes Instrument — Acidimeter — construirt.

Um den Fettgehalt in der Milch zu bestimmen, füllt E. Beckmann[7]) 25 ccm Milch nach dem Verdünnen mit 25 ccm Wasser mit 2,5 ccm Bleiessig und Natriumbicarbonat und schüttelt den abfiltrirten Niederschlag mit Aether aus. Fernandez-Krug und Hampe[8]) mischen zu demselben Zwecke 5 ccm Milch mit

1) Zeitschr. f. Hygiene und Infectionskrankheiten 1894, 17, 238—271. — 2) Apoth.-Ztg. 1894, S. 658. — 3) Ibid. — 4) Arch. f. Hygiene 17, 312. — 5) Forschungsber. über Lebensmittel 1894, S. 343. — 6) Molkerei-Ztg. 1893, S. 51. — 7) Jahresvers. Bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1894, S. 16. — 8) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 22.

7,5 ccm, fein vertheiltem, geschlämmtem und ausgeglühtem Kaolin zu einer krümeligen Masse, entziehen dieser die Feuchtigkeit durch 5 g gepulvertes, wasserfreies Natriumsulfat und schütteln die so getrocknete Masse mit 25 ccm Aether aus. E. Beckmann[1] benutzt auch die Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch zur Erkennung eines Wasserzusatzes.

O. Liebreich[2] wünscht bei der hervorragenden Rolle, welche das Eisen bei der Ernährung spielt, auch Bestimmung des Eisengehaltes in der Milch, welche aber bei der geringen Menge des in der Milch enthaltenen Eisens schwer ausführbar sein dürfte.

Nach Versuchen von J. Neumann[3] bewirkt eine Fütterung der Kühe mit Natrium- oder Calciumphosphat nur eine so geringe Steigerung des Gehaltes der Milch an Phosphat, dafs von einer Phosphatmilch nicht gesprochen werden darf.

Blätter, Wurzeln und Früchte von Morrenia brachystephana wurden von Licardi[4] als Milchabsonderung beförderndes Mittel empfohlen.

Nach Untersuchungen, welche Olaf Sigismund[5] ausführte, steht der Bacteriengehalt der Butter nicht im Zusammenhange mit der Ranzidität derselben; auch nimmt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in der Butter mit deren zunehmender Ranzidität nach E. v. Raumer[6] nicht ab, sondern zu. Als Normalgrenze für den Wassergehalt der Butter wird von Hofmeister[7] und du Roi[8] auf Grund zahlreicher Untersuchungen 16 Proc. vorgeschlagen.

Die Benutzung des Zeifs'schen Refractometers zur Prüfung der Butter auf fremde Fette ist von Mansfeld[9], Hefelmann[10] und Späth[11] empfohlen worden, welche auch die Verwendung des Apparates zur polizeilichen Marktcontrole in der Hand des Laien für möglich halten, während nach Halenke[12] der Refractometer eine so sorgfältige Beobachtung und eine so peinliche Berücksichtigung der Temperatur erfordert, dafs derselbe nicht geeignet erscheint, Laien in die Hände gegeben zu werden. Nach Halenke sollen Butterproben, welche im Refractometer einer Ablenkung bis zu 51 Scalentheilen bei 25° zeigen, als unverfälschte Naturbutter gelten können, während Proben mit höheren Werthen als 51 verdächtig sind und daher einer weiteren chemischen Untersuchung unterzogen werden müssen.

---

[1]) Jahresvers. Bayer. Vertret. d. angew. Chem. 1894, S. 16. — [2]) Pharm. Centralh. 1894, S. 202. — [3]) Molkerei-Ztg. 1893, S. 43. — [4]) Pharm. Centralh. 1894, S. 26, 370. — [5]) Vierteljahrsschr. 1893, S. 369. — [6]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1893, S. 22. — [7]) Milch-Ztg. 1894, S. 53. — [8]) Ibid. — [9]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1894, S. 68. — [10]) Pharm. Centralh. 1894, S. 467. — [11]) Forsch.-Ber. etc. 1894, S. 344. — [12]) Ibid. 1894, S. 467.

Nach E. Utescher[1]) darf die alkalische Reaction von Käse nicht als Beweis dafür gelten, dafs der Käse überreif ist. Auch Marzaközy[2]) fand die alkalische Reaction eines reifen, aber keineswegs verdorbenen Käses. Derselbe Autor[2]) betont, dafs zur Werthbestimmung des Käses vor Allem die Bestimmung des Reifegrades erforderlich ist, da bei dem Reifungsprocefs ein Theil der in verdünnten Säuren unlöslichen Eiweifskörper in lösliche Verbindungen übergeführt wird, welche letztere die Verdaulichkeit des Käses bedingen. Zur Bestimmung der Verdaulichkeit wird der fett- und wasserfreie Käse mit $^1/_2$ procentiger Essigsäure auf einem Filter behandelt, und die Gewichtsabnahme bestimmt. Das Verhältnifs zwischen Caseïn und löslichen Eiweifsstoffen schwankt nach Marzaközy zwischen 1:0,1 bis 1:0,79.

Nach Nördlinger[3]) enthalten frische und reine Speiseöle im Durchschnitt mehr als 1 Proc. freie Säuren, so dafs die Forderung eines geringeren Gehaltes an diesen nicht berechtigt erscheint.

Die Hübl'sche Jodadditionsmethode ist von H. Bremer[4]) einer sehr eingehenden Nachprüfung unterzogen worden.

Holde[5]) berichtet über die Untersuchungen von De Negri und Fabris über verschiedene Pflanzenöle: Olivenöl, Erdnufsöl, Rüböl, Jambooöl, Schwarzsenfsaatöl, Weifssenfsaatöl, Kressenöl, Rettigöl, Leindotteröl, Nachtviolenöl, Mandelöl, Aprikosenöl, Pfirsichöl, Pflaumenbaumöl, Kirschbaumöl, Kirschlorbeeröl, Haselnufsöl, Buchenöl, Tormentillen-Blutkrautöl, Sesamöl, Baumwollensaatöl, Cottonölmargarin, Paranufsöl, Sonnenblumenöl, Madiaöl, Fichtenöl, Mohnöl, Pistazienbaumöl, Maisöl, Traubenkernöl, Wallnufsöl, Hanföl, Leinöl, Curcasöl, Sojaöl, Kaffeebaumöl, Lorbeerbaumöl, Cacaobutter, Kokosbutter, Masarafett, Mahua-Bassiafett. Diese Untersuchungen beanspruchen deshalb eine gröfsere Bedeutung, weil die Autoren das benutzte Oel selbst nach verschiedenen technisch üblichen Verfahren aus dem Rohmaterial dargestellt haben. Zur Beurtheilung der Reinheit des Olivenöls soll keine einzelne Reaction oder Feststellung einer Constanten, sondern nur die Gesammtheit der Reactionen und Constanten entscheidend sein.

Die zur Prüfung des Schweineschmalzes empfohlenen Reactionen von Becchi, Welmans und Gantter sind nach Samelson[6]) wenig zuverlässig, Bevan[7]) erhielt die Becchi'sche Reaction mit nachweislich reinem Schweineschmalz. Samelson[8])

---

[1]) Apotheker-Ztg. 1894, S. 765. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Unters. 1894, S. 266. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 79. — [4]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1894, S. 318. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1894, S. 547. — [6]) Ibid. 1894, S. 189. — [7]) Rev. intern. des falsif. 1894, p. 9. — [8]) l. c.

will die Jodzahl als bestes Kriterium der Reinheit ausgeführt sehen, Soltsien[1]) bereicherte die Methoden zur Untersuchung des Schweineschmalzes mit der Beobachtung, dafs geschmolzenes reines Schmalz beim Erstarren eine starke Contraction erfährt, in Folge dessen eine Vertiefung in der Mitte der erstarrten Oberfläche eintritt. Verfälschtes Schweineschmalz zeigt diese Contraction nicht. E. Dieterich[2]) bestätigte diese Beobachtung, fand aber gleichzeitig, dafs auch unverfälschtes Schweineschmalz gewisse Unterschiede in der erstarrten Oberfläche zeigt, je nachdem Winter- oder Sommerschmalz vorliegt, und je nach der Fütterung der Schweine mit Eichel- oder Körnerfutter, und je nachdem das Schmalz aus frischem oder aus einem in der Sonnenhitze drei Stunden transportirten Schmer ausgelassen war.

Nach Untersuchungen von E. Polenske[3]) wird das Fleisch durch Pökellaken, welche 14 Proc. Kochsalz, 1,68 Proc. Zucker und 0,202 Proc. Salpeter enthalten, nach einjähriger Aufbewahrung vollständig entwerthet, während bei Anwendung der gleichen Pökellake, aber unter Zusatz von 22,5 Proc. des Fleischgewichtes an Kochsalz das Fleisch noch geniefsbar gefunden wurde. Jungers[4]) will zum Nachweis von Pferdefleisch die Form der Fettzellen heranziehen.

Zur quantitativen Bestimmung von Gelatine und Eiweifs eignet sich nach E. Beckmann[5]) der Formaldehyd, wodurch beide unlöslich abgeschieden werden, während Pepton in Lösung bleibt.

E. Späth[6]) empfiehlt zur Untersuchung und Unterscheidung der Mehle das aus denselben isolirte Fett heranzuziehen. Nach Vedrödi[7]) steht der Aschengehalt der Mehle in einem bestimmten Verhältnisse zu dem Feinheitsgrade derselben, so dafs man diesen aus dem Aschengehalt feststellen kann. Nach Th. Waage[8]) werden bei der zollamtlichen Abfertigung als Mehl solche Mahlproducte angesehen, deren höchster Aschengehalt für Roggen 1,856 Proc., für Weizen 2,931 Proc. beträgt, während für Kleie aus Roggen ein Mindestgehalt von 4,293 Proc., für Weizenkleie ein solcher von 5,231 Proc. festgesetzt ist. In Giefsen wurde eine Vergiftung in Folge des Genusses von bleihaltigem Brot beobachtet. Das Blei entstammte aus einem Mühlstein, welcher an einer verletzten Stelle mit einer Masse ausgefüllt war, die Bleiacetat enthielt[9]).

---

[1]) Pharm. Ztg. 1894, S. 350. — [2]) Helfenb. Annalen 1894. — [3]) Arbeiten des Kais. Ges.-Amtes 1893, S. 126. — [4]) Hyg. Rundschau 1894, S. 140. — [5]) Jahresvers. bayerischer Vertreter angew. Chem. 1894, S. 18. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 294. — [7]) Ibid. 1893, S. 691. — [8]) Pharm. Ztg. 1894, S. 416. — [9]) Berl. klin. Wochenschr. 1894, S. 34.

Nach Soltsien[1]) entwickelten Ceralien und Leguminosenmehle mit Wasser, welches beim Kochen in Folge seines natürlichen Gehaltes an Magnesiumbicarbonat oder durch zugesetztes Natriumbicarbonat alkalisch reagirt, aus ihren Eiweifsstoffen Schwefelwasserstoff. In Folge dessen werden bisweilen, wie beobachtet, silberne Löffel in Griefs- und Reissuppen schwarz.

Die physikalischen Eigenschaften des Brotes, das Gelinch'sche Brotbereitungsverfahren und die Teiggährung werden in mehreren Arbeiten aus dem Hygienischen Institut zu Würzburg behandelt, die auf Veranlassung von K. Lehmann[2]) ausgeführt sind.

Ueber die quantitative Bestimmung und Trennung von Coffeïn und Theobromin in Cacao liegt eine Arbeit von E. Kunze[3]) vor. In ähnlicher Weise wie Kunze haben fast gleichzeitig Brunner und Leins[4]) die Trennung von Coffeïn und Theobromin ausgeführt. Endlich waren die Methoden zur Bestimmung des Thebromins Gegenstand einer umfassenden Arbeit von Thiel[5]), in welcher auch die von Beckurts[6]) in seinen Beiträgen zur chemischen Kenntnifs der Cacaobohnen ausgeführten Untersuchungen Berücksichtigung gefunden haben. Die Histochemie der Cacaosamen hat Hanausek[7]) eingehend bearbeitet.

Mifsbräuche und Unsittten bei der Herstellung von gebranntem Kaffee sind Gegenstand einer umfassenden Erörterung von A. Stutzer[8]) gewesen; über Kaffeesurrogate hat Trillich[9]) gearbeitet, welcher auch auf der Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie Grundsätze für die Beurtheilung der Kaffeesurrogate in Vorschlag brachte, während Medicus auf derselben Versammlung einheitliche Untersuchungsmethoden für Kaffeesurrogate vorschlug[10]).

Ueber eine neue Verfälschung des chinesischen Thees in Rufsland mit Blättern von Vacciniumarten berichtet Fabian[11]).

Um das ätherische Oel in Gewürzen quantitativ zu bestimmen, benutzt W. Lenz[12]) die lösende Eigenschaft von concentrirten Natriumsalicylatlösungen auf die das ätherische Oel einschliefsende Gewebe. W. Busse[13]) hat eine sehr umfangreiche, auf kritischer und experimenteller Unterlage beruhende Arbeit

---

1) Pharm. Ztg. 1894, S. 866. — 2) Arch. f. Hygiene 1894, S. 3. — 3) Zeitschr. anal. Chem. 1894, S. 1. — 4) Ibid. 1894, S. 346. — 5) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1894, S. 1. — 6) Arch. d. Pharm. 1893, S. 687. — 7) Apoth.-Ztg. 1894, S. 46. — 8) Zeitschr. anal. Chem. 1894, Heft 7. — 9) Ibid. — 10) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1894, S. 411. — 11) Pharm. Ztg. 1894, S. 680. — 12) Zeitschr. anal. Chem. 1894, S. 411. — 13) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 9, 509.

über Pfeffer geliefert, auf deren interessanten Inhalt hier nur verwiesen werden kann. Späth[1]) wies in gemahlenem Pfeffer Wachholderbeeren nach. Auch Hanausek[2]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der Pfefferverfälschungen. Derselbe fand in gemahlenem Zimmt Haselnufsschalen, welche durch die sie wohl charakterisirten Steinzellen leicht zu erkennen sind[3]).

C. Amthor[4]) fand unter 62 untersuchten Himbeersaftproben 37 verfälscht. Die Fälschungen bestanden in einer Verdünnung des Saftes mit Wasser, Zusatz von Bouquetessenzen Weinsäure und Glykose und Auffärben mit Eosin, Orseille, Malven und Fuchsin. E. v. Raumer[5]) stellte auf der Jahresversammlung der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie folgende Forderung hinsichtlich des Verkehrs mit Fruchtsäften und Limonaden auf: Fruchtsäfte und Limonaden, welche die Bezeichnung einer bestimmten Fruchtart tragen, dürfen keine künstlichen Theerfarbstoffe, Saccharin, Stärkezucker und Salicylsäure enthalten. Nach v. Asbóth[6]) ist der Geruchs- und Geschmacksunterschied von so verfälschtem und unverfälschtem Himbeersafte besonders auffallend, wenn man den Saft auf sein doppeltes Volum mit Wasser verdünnt und diesen verdünnten Saft nochmals vergähren läfst. Das künstliche Himbeeraroma verschwindet, während das echte bleibt.

Im Anschlufs an einen von Partheil[7]) gehaltenen Vortrag über die Untersuchung und Beurtheilung des Honigs, in welchem des häufigeren Vorkommens von rechtsdrehenden Naturhonigen Erwähnung gethan ward, wurde zwischen Hefelmann[8]) und Utescher[9]) die Frage erörtert, ob ein Honig mit einem bis zu 16 Proc. betragenden Gehalt an Rohrzucker als gefälscht anzusehen sei, auch wenn dieser Zucker nicht durch Fütterung der Bienen mit dem Zucker in den Honig gelangt sei, sondern wenn die Bienen ihre Nahrung ohne Willen des Imkers in einer Zuckerraffinerie gefunden hätten.

Kulisch und Schnell haben festgestellt, dafs unverfälschte Weifsweine aus dem Mosel- und Saargebiet des Jahrganges 1892 weniger Mineralstoffe enthalten, als nach den Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetze vom 20. April 1892 in reinen Naturweinen vorhanden sein sollen[10]). Auf eine sehr umfangreiche Arbeit von Kulisch[11]) über den Glyceringehalt der Weine kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden. — Carles wies bekanntlich zuerst darauf hin, dafs mannithaltige Weine in den Handel

---

[1]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel 1894, S. 32. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1894, S. 9. — [3]) Ibid. 1894, S. 157. — [4]) Ibid. 1893, S. 320. — [5]) Jahresversamml. bayer. Vertreter angew. Chem. 1894, S. 40. — [6]) Chem.-Ztg. 1894, S. 1276. — [7]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 662. — [8]) Pharm. Centralh. 1894, S. 481. — [9]) Ibid. 1894, S. 36, 37, 39. — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, 209. — [11]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1894, S. 8, 9, 10.

kommen, welche nach seiner Ansicht durch Vermischen von Traubenwein und Feigenwein hergestellt sind. Dem gegenüber wurde von den algerischen Weinproducenten behauptet, dafs der Mannitgehalt des Weines nicht auf einen Zusatz von Feigenwein zurückgeführt werden dürfe, sondern der Einwirkung des Siroccos zuzuschreiben sei. Neuere Untersuchungen haben nun unzweifelhaft dargethan, dafs beide Behauptungen falsch sind, und dafs der Mannitgehalt auf eine fehlerhafte Gährung zurückgeführt werden mufs. Die Ursache der fehlerhaften Gährung erblickt Carles[1]) in dem Mangel an Säure; nach ihm beruht auch der Mannitgehalt des Feigenweines auf mangelnder Säure. Sobald man nämlich dem Feigenmoste reichlich Weinsäure hinzufügt, tritt keine Mannitgährung ein. Gayon und Dubourg[2]) haben den Erreger der Mannitgährung rein in Form kleiner kurzer, in Haufen gruppirter Stäbchen gezüchtet und gefunden, dafs er sich erst in höherer Temperatur entwickelt, wodurch sich erklärt, dafs mannithaltige Weine namentlich aus warmen Ländern kommen. Danach sind mannithaltige Weine als kranke, aber nicht als gefälschte Weine zu bezeichnen. Zum qualitativen Nachweise von Mannit läfst man ca. 3 ccm Wein bei niederer Temperatur auf einem Uhrglase verdunsten. Nach 24 Stunden krystallisirt der Mannit in Form sehr kleiner feiner seidenartiger Nadeln aus. Es sind bis zu 31,46 g Mannit in einem Liter Wein gefunden worden. Omeis[3]) machte auf der Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie Mittheilungen über concentrirte Traubenmoste, welche unter Anwendung des Vacuums oder starker Luftströme hergestellt werden. Seitens der Fabrikanten wird dieser Most zur Bereitung von Wein durch entsprechendes Verdünnen des concentrirten Mostes und Vergährenlassen der Mischung, zum Verbessern geringer Weine an Stelle von Zucker und endlich zum Umgähren fehlerhafter und geringer Weine empfohlen. Die Frage, ob ein unter Benutzung von concentrirtem Moste bereiteter Wein als Kunstproduct aufzufassen ist, wird von Omeis und Barth bejaht, von Kulisch verneint.

Ueber den Heidelbeerfarbstoff macht Heise[4]) die Mittheilung, dafs derselbe, wie bereits früher vermuthet wurde, mit dem Farbstoff des Rothweines identisch ist.

Die Beschaffenheit und Beurtheilung der Medicinal-Süfsweine ist im laufenden Jahre mehrmals in eingehender Weise behandelt worden, zuerst von H. Beckurts[5]) auf der Magdeburger Apothekerconferenz, von A. Hilger[6]) auf der fünften

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1894, S. 285. — [2]) Annales de l'Institut Pasteur 1894, p. 2. — [3]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1894, S. 474. — [4]) Arbeiten des Kaiserl. Gesundh.-Amtes. — [5]) Apoth.-Ztg. 1894, Nr. 20. — [6]) Ibid. 1894, S. 425.

Wanderversammlung bayerischer Apotheker, von W. Fresenius[1]) auf der Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie. Als Resultate dieser Erörterungen darf gelten, dafs das Princip der Vorschläge, wie solche für einen Nachtrag zum deutschen Arzneibuche (s. dieses Jahrbuch 1893, S. 267) gemacht sind, ein richtiges ist, wenn auch einige der Forderungen modificirt, bezw. schärfer präcisirt werden müssen, und dafs es mit Freuden begrüfst werden mufs, endlich eine rationelle Grundlage für die Beurtheilung dieser Weine officiell zu erhalten.

Der Körper des Farbmalzes, welcher eine der Salicylsäure ähnliche Reaction giebt, ist von Brand[2]) als Maltol erkannt worden[3]). Die bekannte Thatsache, dafs geistige Getränke durch Lagern eine Qualitätsänderung erleiden, ist von Fr. Knapp[4]) beleuchtet worden. Nach ihm darf angenommen werden, dafs sich bei der Lagerung durch chemische Reactionen zwischen den vorhandenen Körpern neue charakteristische Verbindungen bilden. Für diese Bildung ist aufser gröfserem Zeitaufwande vollständige Ruhe erforderlich. In der Regel sind die neu entstehenden Verbindungen von specifischer Wirkung auf das Nervensystem, namentlich auf Geruchs- und Geschmacksorgane. Positive Angaben über die Natur dieser Stoffe lassen sich ebenso wenig machen, wie über die störenden Einflüsse der Bewegung auf die Bildung derselben. Bersch[5]) weist von Neuem darauf hin, dafs die chemische Analyse in der Regel nicht zu ermitteln vermag, ob eine bestimmte Flüssigkeit reiner Cognac, gestreckte Waare oder gar nur eine geschickte Nachahmung ist. Aehnlich wie bei Cognac verhält es sich bei Rum, Arac, Kirschwasser. Die Hoffnung von Mansfeld[6]), welcher er in einem Vortrage auf der Naturforscherversammlung in Wien Ausdruck gab, es würde möglich sein, durch eine genügende Anzahl von Analysen unzweifelhaft echter Spirituosen eine sichere Grundlage für die Beurtheilung der Spirituosen schaffen zu können, dürfte ihrer Erfüllung einstweilen noch nicht entgegensehen.

Der Werth der chemischen Untersuchung des Wassers ist in den letzten Jahren gegenüber der bacterioskopischen Untersuchung von Seiten der Bacteriologen oft jedenfalls mit Unrecht zu gering geschätzt. Um so erfreulicher ist es, dafs auf dem internationalen Congrefs für Hygiene und Demographie zu Pest und auf der deutschen Naturforscherversammlung zu Wien sämmtliche Redner den Werth der chemischen Untersuchung für

---

1) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1894, S. 449. — 2) Berl. Ber. 1894, S. 3115. — 3) S. Cap. Organische Chemie. — 4) Naturw. Rundschau 1894, S. 121. — 5) Zeitschr. für Nahrungsmitteluntern. 1894, S. 4; Apoth.-Ztg. 1894, S. 275. — 6) Pharm. Zeitg. 1894, S. 697.

die Beurtheilung des Trinkwassers anerkannten[1]). Ueber das häufiger beobachtete Vorkommen von Ammoniak im Grundwasser und seine Beziehungen zum Eisengehalte des Wassers hat Lecco[2]) gearbeitet. Derselbe ist zu dem Resultate gelangt, dafs diesem Gehalte an Ammoniak für die Beurtheilung des Trinkwassers vom hygienischen Standpunkte nicht die Bedeutung beigelegt werden könnte, die ihm gewöhnlich zugeschrieben wird. Er erklärt das Vorkommen von Ammoniak und Eisen aus dem Mangel von Sauerstoff in den Erdschichten, welche das Wasser durchflossen hat.

Unter dem Titel „Versuche zum Nachweise von Choleravibrionen im Flufswasser“ hat Dunbar[3]) eine Arbeit veröffentlicht. Derselbe hat bei Untersuchungen von 1100 Wasserproben aus deutschen und aufserdeutschen Flufsläufen in mehr als 100 Fällen choleraähnliche Vibrionen gefunden, und zwar namentlich dort, wo vorher Cholera gewesen war oder nachher auftrat. Beiträge zur Kenntnifs choleraähnlicher oder verwandter Vibrionen, welche die vorstehende Arbeit ergänzen, verdanken wir A. Maafsen[4]). Ueber die Mitwirkung von lebenden Pflanzen an der Selbstreinigung der Flüsse hat Bokorny[5]) werthvolle Beiträge geliefert.

Literatur. In der Voraussetzung, dafs durch die mit dem 1. October 1894 ins Leben getretene Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker das Studium und die Ausübung der Nahrungsmittelchemie eine gröfsere Ausdehnung als bisher gewinnen werden, ist auch die Literatur auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie im Berichtsjahre eine recht umfangreiche gewesen. An dieser Stelle mögen Erwähnung finden: 1. Die Nahrungs- und Genufsmittel von Professor Dr. A. Stutzer, Jena, Verlag von G. Fischer; 2. Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker von Dr. A. Bujard und Dr. E. Baier, Berlin, Verlag von J. Springer und 3. die von Dr. J. Ephraim ins Leben gerufene Bibliothek für Nahrungsmittelchemiker, von welcher bisher erschienen sind: Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche und in den einzelnen Bundesstaaten von Dr. A. Würzburg; Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie von Dr. H. Röttger; Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel von Dr. J. Ephraim; Instrumente und Apparate zur Nahrungsmitteluntersuchung von Dr. Mayrhofer.

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1894, S. 315. — [2]) Ibid. 1894, S. 217. — [3]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundh.-Amt 9, Heft. 2. — [4]) Ibid. — [5]) Chem.-Ztg. 1894, Nr. 2 bis 5.

Agriculturchemie.

Von

M. Märcker und **W. Naumann.**

Atmosphäre und Wasser.

Liefs sich im Jahrgang 1893 wenig oder gar nichts Neues über Atmosphäre und Wasser berichten, so ist 1894 eine gröfsere Anzahl interessanter Arbeiten zu verzeichnen.

Zunächst erwähnen wir R. Russel's[1]) „Beobachtungen über Thau und Reif", die ihre Bestätigung durch die Versuche Wollny's[2]) finden. Beide Forscher kommen zu dem Resultate, dafs viel Thau und Reif erstens durch Dampfausströmungen aus der Erde und zweitens durch Dampfexhalation aus den Pflanzen veranlafst wird. Als wichtigste Ursachen, welche die Thaubildung hervorrufen, bezeichnet Russel Feuchtigkeit der Luft, Windstille und freie Strahlung oder exponirte Lage.

Auf Grund seiner 16jährigen Beobachtungen gelangt A. Lévy[3]) einerseits und Petermann und Graftiau[4]) andererseits zu dem Resultate, dafs die Mengen der Niederschläge von der kälteren Jahreszeit, vom Februar an, bis Juli steigen und dann wieder fallen, umgekehrt aber der procentische Gesammtstickstoff in den Niederschlägen vom Februar ab fällt und sein Minimum im Juli erreicht. Diese schon von Boussingault festgestellte Erscheinung wird noch durch zahlreiche Einzelbestimmungen bestätigt. Die absolute Menge Stickstoff, die sich in den Niederschlägen findet, überwiegt in der wärmeren Jahreszeit, steigt also mit der Niederschlagshöhe, während der procentische Stickstoffgehalt zu letzterer in umgekehrtem Verhältnifs steht. — Im Regenwasser fand P. Dehérain[5])

---

[1]) Naturw. Rundsch. 1893, 8, 235 bis 239. — [2]) Biedermann's Centralbl. 1893, S. 579. — [3]) Wollny's Forsch. a. d. Gebiete d. Agriculturphysik 1894, 17, 217 u. 218. — [4]) Bulletin de la station agronom. de l'État à Gembloux 1893, Nr. 52, p. 52. — [5]) Wollny's Forsch. 1893, 16, 367.

im December am meisten Salpetersäure, dagegen am wenigsten bei Frost, im Februar stieg der Gehalt wieder. Die Nitrate der Niederschläge werden von einem mit Pflanzenwuchs bestandenen Boden derart zurückgehalten, dafs nur geringe Mengen im Drainagewasser nachzuweisen sind. Auf Ackerboden, der z. B. Rüben trägt, lassen sich die Verluste an Stickstoff sehr verringern, wenn man nach der Ernte wieder eine Saat bestellt.

Die mit dem Drainwasser verloren gehenden Nährstoffmengen bestimmten auch E. Fricke, E. Haselhoff und J. König[1]) in ihren Versuchen „Ueber die Veränderung und Wirkung des Rieselwassers bei der Berieselung". Die Aufnahme von Nährstoffen aus dem Rieselwasser wird durch das Bedürfnifs der Pflanzen und durch die vorhandenen Mengen assimilirbarer Nährstoffe im Boden geregelt; besonders auffallend ist die im Sommer gröfsere Menge Salpetersäure im Abrieselwasser als im Herbst, während doch das Gegentheil zu erwarten wäre. Eine Erklärung liefert wohl die gröfsere Nitrification im Boden im Sommer, während die Pflanzen nicht alle Salpetersäure verwerthen können. Im Drainwasser, welches aus tieferen Schichten gewonnen wurde, fand sich wieder weniger HNO_3, ein Beweis, dafs durch tiefgehende Wurzeln noch erhebliche Mengen von Nährstoffen aus dem Wasser aufgenommen werden. In den Wurzelorganen scheint für künftiges Wachsthum oft eine Aufspeicherung von besonders nothwendigen Nährstoffen stattfinden zu können, wobei auch unter Umständen ein Wechselaustausch zwischen den im Ueberschufs und den in geringerer Menge vorhandenen Nährstoffen stattfindet. Zur Berieselung selbst sind die an Mineralstoffen armen Sandböden die geeignetsten, Lehmböden werden zu leicht dicht gerieselt und es tritt sogar eher Nährstoffverlust als Zunahme ein. Abwässer, die viele organische und Stickstoffverbindungen enthalten, geben diese Stoffe bei der Berieselung an den Boden ab, und zwar wird die Reinigung eine ergiebige sein, wenn dem Boden im Verhältnifs zu den aufgeleiteten Mengen Schmutzwasser unter Anbau von Nutzpflanzen genügend Zeit gelassen wird, die durch Bacterien oxydirten Nährstoffe an die Pflanzen abgeben zu können. Wird die Zeit nicht inne gehalten, so löst die gebildete HNO_3 im Boden Basen auf und führt sie hinweg, es tritt also eine Verarmung an Nährstoffen und weiter eine Verunreinigung des Grundwassers ein. Gelangen bei der Berieselung $NaCl$-, $FeSO_4$-, $ZnSO_4$-, $CuSO_4$- oder Nickeloxydulsalz-haltige Wässer mit in den Boden, so wirken dieselben direct lösend auf die Pflanzennährstoffe ein und es findet eine Anreicherung des Bodens an Chloriden resp. Metallsulfaten statt, die schädlich bezw. giftig für die Pflanzen sind. Eine bestimmte

---

[1]) Landw. Jahrbücher 1893, S. 801 bis 849.

Beziehung der Wasserverdunstung bei verschiedenen Bodenarten tritt nicht hervor, dagegen zeigen die Versuche der oben genannten drei Forscher, ebenso die von A. Bühler[1]), dafs Wasser am schnellsten im Sandboden versickert, dann folgt Moorboden, ferner Lehm, zuletzt Kalk- resp. lehmiger Thonboden.

Durch die Sickerwassermengen wird, wie oben erwähnt, das Grundwasser verunreinigt; um nun etwaige fäcalische Verunreinigungen von Brunnen, die sich in der Nähe von undichten Gruben befinden, nachzuweisen, empfiehlt H. Nördlinger[2]) das Saprol. Dieses Desinfectionsmittel besitzt einen intensiv charakteristischen Geschmack und ist bei einer Verdünnung von 1:2000000 noch deutlich wahrnehmbar, so dafs, wenn bei etwaigen Grubenabflüssen das Saprol mit in den Brunnen gelangt, es durch den Geschmack leicht constatirt werden kann, und somit der Thatbestand einer fäcalischen Verunreinigung mit Sicherheit festgestellt ist.

Boden.

Seit 25 Jahren hat E. Ebermayer[3]) in Bayern Versuche über den „Einflufs der Meereshöhe auf die Bodentemperatur" angestellt. Er findet, dafs die Temperatur des Bodens mit steigender Meereshöhe fällt und dafs diese im Frühjahr und Sommer einen gröfseren Einflufs ausübt, als im Winter. Der Boden selbst ist im Winter in allen Höhenlagen wärmer, als die äufsere Luft, im März und April dagegen ist der Wurzelbodenraum in der Regel bis zu 1° kälter, als die äufsere Luft. Sinkt das Thermometer bedeutend unter Null, so kann sogar eine Unterkühlung bei dem Gefrieren des Bodenwassers stattfinden, wie A. Petit[4]) nachweist. Die Unterkühlungstemperatur liegt bei Thon, welcher die Feuchtigkeit am kräftigsten zu binden vermag, am tiefsten. Die Schnelligkeit, womit der Frost eindringt, erreicht ihr Maximum im Sandboden, dann folgt Thon, zuletzt Torf. Das Aufthauen des Bodens erfolgt dagegen um so schneller, je geringer sein Feuchtigkeitsgehalt ist.

Wirkt Feuchtigkeit und wärmeres Klima zusammen, so wird ein üppigerer Pflanzenwuchs erzeugt, als im kälteren Klima. E. W. Hilgard[5]) folgert daraus die bedeutende Fruchtbarkeit der südindischen Hochebene, welche seit Jahrhunderten die höchsten Erträge ohne wesentliche Verminderung liefert. Er legt jedoch

---

[1]) Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agriculturphysik 1892, 15, 407. — [2]) Chem. Centralbl. 1894, 1, 644. — [3]) Wollny, Forsch. 1892, 15, 385. — [4]) Ibid. 1893, 16, 285. — [5]) A report of the relations of soil to climate. U. St. Dep. of Agric. Weather Bureau. Bulletin Nr. 3, Washington 1892. Deutsch in Wollny (1893), 16, 82 bis 172.

dabei immer noch das Hauptgewicht auf die chemische Zusammensetzung des Bodens. Als Gegner seiner Anschauungen tritt M. Whitney[1]) auf und behauptet, dafs die Verbreitung der Pflanzen und die besondere Eignung gewisser Bodenarten für gewisse Pflanzen mehr von der Structur und den physikalischen Verhältnissen des Bodens, als von der chemischen Beschaffenheit abhänge; bei Abnahme der Erträge sei also nicht immer der Mangel an Nährstoffen die Hauptursache.

Auf den Pflanzenwuchs hat, nach Wollny[2]), die Mächtigkeit der Ackerkrume einen bedeutenden Einflufs, da mit derselben aufser der gröfseren Menge an Nährstoffen auch besonders die absolute Wassermenge zunimmt; für die gedeihliche Entwickelung mancher Pflanzen sei auch eine gewisse Durchlüftung des Bodens vortheilhaft. Durch seine Versuche findet Wollny[3]), dafs die Permeabilität des Bodens für Luft mit steigender Temperatur abnimmt und dafs die Feuchtigkeit der Luft auf sie keinen Einflufs ausübt. Zugleich mit E. Renk beobachtet er innerhalb niedriger Druckgrenzen bei feinkörnigem Quarzsand ($<$ 0,5 mm) und bei grobkörnigem Material, aber nur bei Anwendung hoher Schichten, eine Proportionalität zwischen geförderter Luftmenge und ausgeübtem Druck; Quarzsandboden besitzt die gröfste Durchlässigkeit für Luft, Thon die geringste. Durch Lockerung oder Anwendung gewisser Düngemittel kann die Permeabilität schwer durchlässiger Böden erhöht werden; bei bündigen Bodenarten ist daher die Krümelung eine wesentliche Aufgabe der mechanischen Bodenbearbeitung. Houdaille und Semichon[4]) glauben, dafs die Durchlässigkeit ein gutes Mittel zur Charakterisirung des Bodens abgeben kann.

B. Dyer[5]) legt für den Pflanzenwuchs bedeutend mehr Gewicht auf die „Anwesenheit wahrscheinlich assimilirbarer Nährstoffe im Boden". Hinsichtlich des assimilirbaren Theiles der Phosphorsäure und des Kalis im Boden hat er die Ueberzeugung gewonnen, dafs viel schwächere Lösungsmittel, als Mineralsäuren, zur Bestimmung der im Boden vorhandenen assimilirbaren Nährstoffe anzuwenden seien. Er bestimmte deshalb die Acidität des Saftes, den er aus den Wurzeln verschiedener Pflanzen gewonnen hatte, und berechnete dieselbe auf Citronensäure. Die Verwendung einer 1proc. Citronensäurelösung, welche schon früher von M. Märcker und Gerlach empfohlen ist, erschien ihm nach seiner Berechnung für gerechtfertigt und er stellte mit dieser Lösungsversuche an,

---

[1]) Agric. Science 1893, **8**, 73—88. — [2]) Forschungen etc. **16**, 1. und 2. Heft (1 bis 14). — [3]) Wollny 1893, **16**, 193. — [4]) Compt. rend. 1892, **115**, 1015. — [5]) On the analytical determination of probably available „mineral" plant food in soils. Illustrated etc. London 1894. Sonderabdruck aus Journal of the chemical society, March 1894, p. 115—167.

und zwar verwandte er dazu Bodenproben, deren Ertragsfähigkeit ihm bekannt war. Auf Grund seiner Versuche gelangt er zu dem Schlufs, dafs ein Boden ein Bedürfnifs nach Phosphorsäure zu erkennen giebt, wenn er nur 0,01 Proc. P_2O_5, in 1 proc. Citronsäure löslich, enthält und ein Bedürfnifs nach Kali äufsert, wenn der Kaligehalt unter 0,005 Proc. K_2O, löslich in 1 proc. Citronensäure, sinkt. — Den assimilirbaren Kalk bestimmten F. Reverdin und Ch. de la Harpe[1]); sie glauben, für diese Bestimmung in der Oxalsäure und den oxalsauren Salzen ein Mittel gefunden zu haben.

Durch Zersetzung von Wurzelresten der Gräser und Hülsenfrüchte erhält der Boden einen Zuwachs an Nährstoffen, speciell an Stickstoff. E. Bréal[2]) fand, dafs Luzerne begreiflicher Weise mehr Salpeter liefert, als Gras und Raps, und dafs Wiesenboden sich mit der Zeit an Gesammtstickstoff anreichert, aber dafs ihm die Nitrate fehlen. Das Fehlen der Nitrification suchen Dumont und Crochetelle[3]) aus dem schwachen Alkaligehalt des Bodens zu erklären. Sie fanden ihre Vermuthung durch Versuche bestätigt, und zwar wurde die Nitrification durch geringe Mengen einer schwachen Basis (K_2CO_3, 2 bis 3 auf 1000) angeregt, stärkere Dosen dagegen wirkten schädlich. Die Salpeterbildung wird nach P. Dehérain[4]) auch befördert, wenn der Boden öfters tüchtig durchgearbeitet wird.

Düngung.

Von jeher hat man in guten Wirthschaften die hohe Bedeutung des Stalldüngers erkannt und deshalb der Conservirung desselben grofse Aufmerksamkeit gewidmet. Ebenso beschäftigt man sich wissenschaftlich schon geraume Zeit mit derselben Frage und sucht durch alle möglichen Hülfsmittel und Vorsichtsmafsregeln den Stalldünger vor Stickstoffverlusten zu bewahren.

A. Hébert[5]) beobachtete, dafs zu einer Sumpfgasgährung im Dünger eine alkalische Reaction der Jauche nothwendig ist und dafs kohlensaures Ammon resp. Kali den Procefs zu begünstigen scheint. — Verluste an Stickstoff in Form von NH_3 hat er in einem gut feucht gehaltenen Düngerhaufen nicht bemerkt, vielmehr glaubt er, dafs der Stickstoff als solcher entweicht. — Aufserordentlich hohe Stickstoffverluste fanden Muntz und Girard[6]) unter den Füfsen der Thiere im Stalle in Folge einer ammoniakalischen Gährung und Verflüchtigung des Ammoncarbonats auf-

---

[1]) Chem.-Ztg. 13, 726; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, 20, 737. — [2]) Annal. agron. 1893, 19, 274. — [3]) Compt. rend. 1893, 17, 670. — [4]) Journ. d'agriculture pratique 1893, 1, 742 u. Annal. agron. 1893, 19, 401. — [5]) Annal. agron. 18, 537, Nr. 11, 25. Nov. 1892. — [6]) Compt. rend. 115, 1318; 116, 108; Annal. agron. 1893, 19, 5.

tretend. Die Anwendung von Torfstreu und von humusreichen Erden vermindert die Stickstoffverluste bedeutend, dagegen wiegen, nach ihrer Ansicht, die Erfolge mit chemischen Conservirungsmitteln die Kosten nicht auf, welche deren Ankauf verursacht hat. Diese Ansicht der französischen Forscher widerspricht indessen allen bisherigen Erfahrungen.

Die Nachwirkung der Phosphorsäure hält, wie M. Märcker[1]) berichtet, bei Weitem nicht so lange und intensiv an, als man bisher annahm, aber die Phosphorsäure im Superphosphat ist auch hierin der des Thomasphosphatmehles überlegen. Während sich die Wirkung der Thomas- und Superphosphatphosphorsäure im ersten Jahre wie 65:100 verhielt, war das Verhältnifs bei der Nachwirkung wie 45 resp. 51,7:100.

Bezüglich der Gründüngung folgert P. Dehérain[2]) aus seinen Versuchen, es sei vorzuziehen, dieselbe, wenn nicht andere Gründe dagegen sprechen, im Spätherbst zu bewerkstelligen. — J. Kühn[3]) hält, wie er schon lange Zeit vorher wiederholt ausgesprochen hat, die Gründüngung nur für sehr arme Sandböden rentabel, sonst aber für einen ökonomischen Fehler, da man die betr. Pflanzen durch die Fütterung weit höher ausnutze, als durch die Gründüngung, und selbst der Dünger von der Grünfütterung wirksamer sei, als die directe Gründüngung mit denselben Pflanzen. Was seine Ausführungen über den Stallmist anbetrifft, so mifst er demselben nach verschiedenen Versuchen eine bedeutend höhere Ausnutzung und damit einen höheren Werth gegenüber den Versuchen Paul Wagner's bei. Auch M. Märcker[4]) gelangte zu etwas höheren Ausnutzungszahlen für den Stickstoff im Stallmist, als Wagner, aber lange nicht zu so hohen, als Kühn annimmt. Die Wirkung des Stickstoffs in den festen Excrementen allein war sehr gering, dagegen zeigte der Stickstoff des Urins eine Wirkung von 90 Proc. gegenüber der des Chilisalpeters. Ein Landwirth also, der die flüssigen Excremente, die Jauche, laufen läfst, läfst einen Dünger laufen, dessen Stickstoffwirksamkeit der des Chilisalpeters sehr nahe kommt. Für die Verwendung von Melasseschlempe als Düngemittel kommen nach Märcker[5]) als kali- und stickstoffbedürftige Pflanzen in erster Linie Zuckerrüben, Futterrüben und Kartoffeln in Betracht, eine sichere Wirkung ist jedoch nur in kalk- und phosphorsäurereichen Böden zu erwarten.

Der Werth von Osmosewasser, welches jetzt nur nach dem Zuckergehalt bezahlt wird, würde als Düngemittel ein bedeutend höherer sein, als sein gegenwärtiger Zuckerwerth. J. Kruis[6])

---

[1]) Magdeb. Ztg. Nr. 410 u. 413. — [2]) Annal. agron. 1893, 19, 305. — [3]) Zeitschr. d. landw. Centralvereins f. d. Prov. Sachsen 1894. — [4]) Ibid. 1895 II. — [5]) Magdeb. Ztg. 1893, Nr. 332 u. 516. — [6]) Prager landw. Wochenbl. 1894, Nr. 26, 254.

schätzt den Verlust, der bei der gegenwärtigen Verarbeitung der Osmosewässer in Melassebrennereien bei der Pottascheerzeugung entsteht, für Böhmen allein auf 400000 Gulden; die Düngung mit Osmosewässern hätte neben der praktischen also auch eine volkswirthschaftliche Bedeutung.

Thierproduction.

(Ernährung des Thieres.)

Die Quelle der thierischen Wärme ist allein in der Aufnahme von Nahrungsmitteln zu suchen. M. Rubner[1]) berechnet aus einem Thierversuch die Verbrennungswärme von 1 g Trockensubstanz für Muskelfleisch zu 4,033, für Fett zu 9,344, während die direct bestimmten Werthe 4,000 und 9,423 W.-E. sind.

Wird die Ernährung des Thieres mit einer eiweifsarmen, aber an Kohlehydraten reichen Ration längere Zeit fortgesetzt, so ist ein merklicher Kräfteverfall erkennbar. J. Munck[2]) fand als wesentliche Ursache, dafs mit der Dauer der eiweifsarmen Nahrung die Ausnutzung der Nährstoffe im Darme sich fortschreitend verschlechtert, und führt die Schädigung der Verdauung und Resorption auf die Abnahme der Secretion der Verdauungssäfte zurück.

Werden bei noch so grofsem Ueberschufs von Eiweifsnahrung keine Kohlehydrate gegeben, so findet nach E. Pflüger[3]) auch kein Ansatz von Fett statt, dasselbe bildet sich nur, wenn ein Nahrungsüberschufs von Kohlehydraten vorhanden ist. — E. Kraus constatirte, dafs ein Hund bei reiner Fleischkost nur den fünften Theil des darin enthaltenen N zurückbehielt, während bei gemischter Kost ca. 50 Proc. angesetzt wurden; durch Zufügung von Kohlehydraten fand also eine gröfsere Verwerthung des Nahrungseiweifses und zugleich eine Verminderung der Eiweifszersetzung statt; gleiche Resultate erzielte er mit dem Pflanzeneiweifs Aleuronat.

„Versuche mit starker Kraftfütterung bei Milchkühen in vorgerückter Lactationsperiode“ hat H. Winberg[4]) auf dem landwirthschaftlichen Institute Alnarp in Schweden angestellt. Er gelangte zu dem Schlufs, dafs in dieser Zeit eine gesteigerte Kraftfütterung keine lohnende Milchproduction erziele und dafs sie auf den Fettgehalt nur einen geringen Einflufs habe. — Eine nicht unwesentliche Erhöhung der Milchsecretion soll, wie Prof. Backhaus[5]) schreibt, die vermehrte Körperpflege des Milchviehes erzielen.

Von den Kraftfuttermitteln bewährt sich getrocknete Ge-

---

[1]) Zeitschr. f. Biologie 1893, S. 73 bis 142. — [2]) Chem. Centralbl. 1893, 1, 1072. — [3]) Pflüger's Arch. f. Phys. 52, 239. — [4]) Tidskrift för landtmän 1893, 14, 544 bis 546, 580 bis 584. — [5]) Journ. f. Landw. 41, 305.

treideschlempe sowohl als ein gutes Futter für Milchkühe, welche dasselbe gern aufnehmen und in Folge dieser Fütterung einen hohen Milchertrag liefern, wie als Mastfutter für Rindvieh und Schweine. Otto Böttcher[1]) bezeichnet es nach seiner leichten Verdaulichkeit und guten Bekömmlichkeit als eines der billigsten Kraftfuttermittel.

Als ein Futtermittel in Zeiten der Noth wurde von verschiedenen Seiten Reisig empfohlen[2]). Mer[3]) räth vorzugsweise die Nachschöfslinge zu benutzen, da diese am nährstoffreichsten sind; als beste Erntezeit empfiehlt er Mitte Juli bis Mitte September. — Um das Reisig für längere Zeit aufzubewahren, schlägt L. Grandeau[4]) das Einsäuern vor. Untersuchungen bezüglich des Nährstoffgehaltes ergaben, dafs das Futterreisig sowohl an Proteïn wie auch an Kohlehydraten gelegentlich dem mittleren Wiesenheu nahe komme.

Muntz[5]) empfiehlt die Verfütterung von Rebenblättern, welche sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen guten Luzerneheues nähern und vom Vieh ebenso begierig wie letzteres verzehrt werden. Bei dem Trocknen der Blätter ist eine gewisse Vorsicht zu beobachten, denn es tritt sehr leicht eine Schimmelbildung auf, welche den Blättern einen unangenehmen Geschmack verleiht. Bei dem Verwandeln in Prefsfutter erhalten sie zwar eine etwas dunklere Färbung, aber sie nehmen einen angenehm aromatischen Geschmack an und werden gerade in diesem Zustande von dem Vieh lieber als im frischen Zustande genossen.

Bei der Herstellung von Prefsfutter unterscheidet F. Albert[6]) zwischen Säurefutter, worin die Säure des Gährfutters vorwiegend aus Essigsäure und Buttersäure besteht, und Süfsfutter, dessen Säure fast ausschliefslich die nicht flüchtige Milchsäure ist, wobei das Futter einen angenehm honigartigen Geruch hat. Als Material dient Mais, am besten kurz geschnitten, Senf spätestens in der ersten Blüthe geschnitten, und Rübenblätter. Ganze Rüben, welche angefault oder erfroren sind, lassen sich auch zu Gährfutter verarbeiten, nur müssen sie dicht auf einander gelagert werden, gesunde Rüben conservirt man dagegen am besten mit Erde in Silos, bei Kartoffeln greift man selten zur Einsäuerung. Die Herstellung des Prefsfutters geschieht in Silos oder in gemauerten oder cementirten Erdgruben, doch kommt bei diesen Anlagen zu dem Nachtheil der hohen Kosten auch noch die Unbeweglichkeit. Anders ist es mit freien Prefsfutterfeimen, sie können an jedem beliebigen Orte errichtet werden und ihre Temperatur läfst sich leicht reguliren.

[1]) Sächs. landw. Zeitschr. 1893. — [2]) Vergl. Jahrb. 1892, 2, 283. — [3]) Compt. rend. 1894, 118, 291. — [4]) Wollny 1890, 2, 770 bis 772, 809 bis 812. — [5]) Annal. agron. 1893, 19, 338. — [6]) Milchztg. 1893, Nr. 33, S. 537, und Nr. 34, S. 353.

Um eine ausgiebige Compression zu erzielen, wendet man am besten mechanisch wirkende Hebel an, wodurch man den Druck nach Belieben verstärken oder vermindern kann. Bei der Anlage von Feimen hat man zwar bedeutend weniger Kosten, als mit den gemauerten Silos, dafür sind aber bei diesen geringere Verluste an Futterwerth zu constatiren.

Pflanzenproduction.

(Ernährung der Pflanze.)

Aus den Versuchen über den durch die Wurzelknöllchen der Leguminosen assimilirbaren atmosphärischen Stickstoff sind wiederum bedeutende Fortschritte zu berichten.

F. Nobbe und L. Hiltner[1]) glauben jetzt bestimmt annehmen zu dürfen, dafs die Stickstoffsammlung der Schmetterlingsblüthler erst mit der Bacteroidenbildung in den Knöllchen beginnt. Unterbleibt die Stickstoffsammlung, so erweisen sich die Knöllchen der Wirthspflanze eher schädlich als nützlich, und die unveränderten Bacterien verhalten sich den Pflanzen gegenüber als reine Parasiten, scheinen dann aber nicht mit der Stickstoffassimilation der Leguminosen im Zusammenhang zu stehen. Bei kräftigen, Knöllchen besitzenden Pflanzen scheint sich die Ueberführung von Bacterien zu Bacteroiden ziemlich leicht zu vollziehen.

Die Aufnahme von Stickstoff als solchen aus der Atmosphäre durch Papilionaceen findet auch A. Petermann[2]) durch seine Versuche bestätigt. Der Stickstoff wird weder durch höhere Pflanzen, noch durch den nackten, jeglicher Vegetation beraubten Boden fixirt, sondern tritt nur in Folge der Mitwirkung von im Boden enthaltenen Mikroorganismen in den Lebensprocefs der Pflanze ein.

Neben den Leguminosen sollen nach Liebscher[3]) Senf und in zweiter Linie auch Hafer befähigt sein, freien atmosphärischen Stickstoff aufnehmen zu können. Diese Fähigkeit offenbart sich aber nur bei üppigem Wachsthum der Pflanzen und zeigt sich daher bei Senf und Hafer nicht, wenn die Stickstoffnahrung ungenügend ist. Diesen Ausführungen stehen die Versuche von Brümmer[4]) gegenüber, nach welchen dem Senf rundweg jede Fähigkeit, Stickstoff aus der Luft aufnehmen zu können, abgesprochen wird. Zu gleichem Resultate gelangt J. P. Lotsy[5]), welcher nachweist, dafs sowohl der weifse, wie auch der schwarze

[1]) Die landw. Versuchsstationen 1893, S. 459 bis 478. — [2]) Contrib. à la question de l'azote. — [3]) Journ. f. Landwirthschaft 1893, 41, 139. — [4]) Ber. d. Versuchsstation Jena 1892. — [5]) U. St. Depart. of agric. Office of Exp. Stat. Bull. Nr. 18.

Senf bei Abwesenheit von gebundenem Stickstoff durchaus nicht gedeihen kann. In der Menge der bei den Schmetterlingsblüthlern sich findenden Knöllchen hat man nach Brümmer auch einen Maſsstab, um den mehr oder weniger groſsen Vorrath assimilirbaren Stickstoffs eines Bodens beurtheilen zu können. Die Wurzelknöllchen selbst findet Gain[1]) im feuchten Boden viel zahlreicher und kräftiger entwickelt als im trockenen.

Die Versuche über die Einwirkung von Elektricität auf das Wachsthum der Pflanzen haben noch keine positiven Resultate erzielen können. Wollny[2]) glaubt auf Grund seiner seit 1888 begonnenen elektrischen Culturversuche zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daſs die atmosphärische Elektricität sich ohne Wirkung auf das Wachsthum und die Productionsmenge der Pflanze erweist. Sicher wird dieser Satz aber wohl erst durch solche Untersuchungen erwiesen werden können, welche die Beziehungen der Elektricität zu den einzelnen Vorgängen der Pflanze feststellen.

Wenn Chadat und Le Royer beobachtet haben, daſs der elektrische Strom den Saft in den Pflanzen rascher aufwärts treibt, so fragt es sich noch, wie G. Tolomei[3]) bemerkt, ob das die Folge einer erhöhten Capillarkraft oder vermehrten Transpiration ist.

Bezüglich der verschiedenen umfangreichen Anbauversuche und Studien über Weizen[4]), Hafer[5]) und Gerste[6]) können wir bei der Menge an Stoff nur auf die Originalarbeiten hinweisen.

---

[1]) Compt. rend. 1893, 116, 1394. — [2]) Wollny, Forschungen 1893, 16, 242. — [3]) La Stationi Sperim. Agrar. Italiane 1892, 23, 272 u. 273. — [4]) Mittheilungen d. Vereins z. Förderung d. landw. Versuchswesens in Oesterreich 1892, I. Theil, 7, 59 bis 86. — [5]) Magdeb. Ztg. 1894, Nr. 211 u. Oester. landw. Wochenbl. 1893, Nr. 12, S. 90. — [6]) Braunschw. landw. Ztg. 1894, Nr. 14; Zeitschr. d. landw. Vereins in Bayern 1892, S. 508 bis 517, 602 bis 615, 623 bis 644; Landw. Jahrb. 1893, 22, 629; Biedermann's Centralbl. 1894, 7, 465.

Metallurgie.

Von

E. F. Dürre.

Der im Vorjahre bereits gekennzeichnete Zustand des Gewerbes blieb auch im abgelaufenen Jahre 1894 ungefähr der gleiche, die geschäftliche Depression lastete auf den meisten Betrieben und zwang zu vorsichtigster und sparsamster Ausnutzung der vorhandenen Mittel und Einrichtungen, sowie vielfach zur Aufsuchung neuer Productionsformen und Absatzwege. Nur einzelne Betriebe warfen, besonders begünstigt durch materielle und andere günstige Unterlagen, einige Erträge von Belang ab, mit denen man sich zufrieden erklären konnte.

Die im Vorjahre stark im Vordergrunde stehenden Berichte über die columbische Weltausstellung in Chicago fanden auch noch während des Jahres 1894 reichliche Nachfolge und besonders erschienen mehrere amtliche Berichte, die im Auftrage verschiedener Behörden erstattet, bestimmte Gebiete umfafsten und behandelten, auch über Bereisungen referirten, die sich an den Besuch der Ausstellung am Michigansee angeschlossen hatten.

So behandelte Oberbergrath Bräuning, Leiter der fiscalischen Hüttenwerke zu Oker, die westlichen Staaten und Territorien in einem sehr beachtenswerthen Berichte, der viel Neues über dortige Hüttenbetriebe aus höchst sachkundiger Feder giebt und mittheilt[1]).

Dr. H. Wedding hat wesentlich über das Hüttenwesen, soweit es sich auf der columbischen Ausstellung zeigte, einen übersichtlichen, weniger ins Einzelne gehenden Bericht geliefert, der Manches enthält, was bereits an anderer Stelle zur allgemeinen Kenntnifs gebracht worden war[2]).

---

[1]) Bräuning, Mittheilungen über den Metallbergbau und Hüttenbetrieb in den Vereinigten Staaten Nordamerikas; Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 42. — [2]) Dr. H. Wedding, Sonderabdruck aus dem amtlichen Bericht über die Weltausstellung zu Chicago. Berlin, Reichsdruckerei. Derselbe, Fortsetzung seiner anderen Berichte: Stahl u. Eisen 1894, S. 18, 64.

A. Haarmann berichtet unter dem Titel: Eine Fahrt zur Columbusausstellung, mit Humor und unter Berücksichtigung aller Seiten des amerikanischen Lebens und Treibens, über seine Eindrücke jenseits des Oceans, nachdem er dasselbe Thema vor einer Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute schon erfolgreich behandelt hatte [1]).

Einen vollständigeren und gut ausgestatteten Bericht über das Berg- und Hüttenwesen auf der Ausstellung zu Chicago nebst Mittheilungen über montanistische Verhältnisse in den Vereinigten Staaten giebt J. G. von Ehrenwerth im siebenten Heft des officiellen Berichtes der österreichischen Centralcommission für die Weltausstellung. Verlag der Commission (Gerold u. Co.) Wien.

Es wird im Folgenden an verschiedenen Stellen auf diesen Bericht Bezug genommen.

Noch ist zu erwähnen, dafs A. von Kerpely's Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik (stets mit einem Anhang, enthaltend die Fortschritte der übrigen metallurgischen Gewerbe, versehen) unter der Redaction von Beckert-Duisburg nunmehr das Jahr 1890/91, die ganze Reihe 27. und 28. Jahrgang erreicht hat und Hoffnung vorhanden ist, dieses nützliche Repertorium die Gegenwart bald wieder einholen zu sehen. (Leipzig, Felix).

Eine besondere Studie bildet das Werk:

Die Metalle und ihre Legirungen im Dienste der Heere und Flotten, in welchem Dr. E. F. Dürre-Aachen für Officiere, Kriegsbaumeister, Schiffsconstructeure etc. die Herstellung, Behandlung und Haupteigenschaft der für Kriegs- und Marinezwecke gebrauchten Metalle und Legirungen, in allererster Linie allerdings der Eisen- und Stahlfabrikate, kurz und übersichtlich schildert. (Hannover, Helwing'sche Buchhandlung 1894.)

Als wichtiger Beitrag zur Kenntnifs der Metalle ist weiter zu erwähnen:

H. Behrens-Delft, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legirungen. Hamburg und Leipzig, Leop. Vofs.

Dasselbe wird von A. Martens sehr günstig besprochen und bietet besonders reiches Material im Bereiche der Legirungen [2]).

Ueber die Entmischung (Läuterung) der Legirungen und den Zerfall der Metalle giebt einige Notizen Dr. Kosmann [3]).

Das vielbesprochene Verhältnifs des Hüttenbetriebes zu den Verkehrsanstalten ist in vortrefflicher Weise durch eine französische

---

[1]) A. Haarmann, Eine Fahrt zur Columbusausstellung. Osnabrück, J. G. Kisling. Preis 1,50 M. Besprechung u. A.: Stahl u. Eisen 1894, S. 421. — [2]) Stahl u. Eisen 1894, S. 1094. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 60.

Arbeit für einen einzelnen Fall untersucht und in den Ergebnissen dargelegt worden.

Es handelt sich um den bekannten Hütten- und Grubenort Bessèges im Gard-Departement, dessen Einwohnerzahl von 11408 in 1881 auf 8674 in 1891 zurückging, weil die in Liquidation befindlichen Werke (der bekannten Compagnie Terrenoire, Lavoulse et Bessèges gehörend) eine wirthschaftliche und Daseinskrisis durchgemacht hatten, die u. A. die Arbeiterzahl von über 2000 auf die Hälfte herunterbrachte.

Es spricht sich nun der Einflufs dieser Vorgänge dahin aus, dafs die Bahn in jenem Zeitraume die Bewegung von 93000 t an Frachtgütern und von 20800 Reisenden verloren hat, was sich nach Annahme bestimmter Sätze in einen Einahmeverlust von über $^1/_2$ Million Frcs. oder 600 Frcs. pro entlassenen Arbeiter umrechnen läfst[1]).

Metallurgie des Eisens.

Wenn auch nicht in gleich offenbarer Weise wie im Vorjahre, wo ja die columbische Weltausstellung zum Besuche mancher Werke, zur Darbringung zahlreicher literarischer Beiträge Veranlassung gegeben, hat doch die Eisenindustrie im verflossenen Jahre eine Reihe von Fortschritten in wissenschaftlicher und theoretischer Beziehung, wie auch hinsichtlich der Durchbildung, Vereinfachung und Ausrüstung der Arbeitsmethoden und Processe zu verzeichnen gehabt, welche zu verstärkter Leistungsfähigkeit Veranlassung gaben.

Die gleiche oder theilweise noch schlechtere Marktlage, verschiedene politische und sociale Einflüsse dauerten ebenfalls anhaltend fort und veranlafsten grofse und allseitige Anstrengungen, um die Betriebe, wenn auch oft mit sehr mäfsigem Nutzen, aufrecht zu erhalten.

Die Bestrebungen, den Kraftbedarf der Werke haushälterischer zu gestalten, führten zu immer schärferer Controle der Kessel- und Maschinenbetriebe, zu immer vollkommnerer Einrichtung wirksamer Condensationen mit zum Theil centralisirter Wirkung. Man tritt nun auch für verschiedene Arbeiten der Benutzung elektrischer Kraft immer näher, wo die einzelnen Stätten oft weit aus einander und im Freien liegen, die Dampflieferung also jedenfalls ungünstiger geschieht, als die Ueberführung der elektromotorischen Kraft in Kabelleitungen.

---

[1]) Nach der Revue Générale des chemins de fer: Stahl u. Eisen 1894, S. 721.

Ueber die Lage einzelner Bezirke und Länder hinsichtlich ihrer Eisenindustrie finden sich in der Literatur verschiedene Mittheilungen, unter denen die folgenden wohl Erwähnung verdienen, ohne immer den Charakter wirklicher Monographien zu tragen.

E. Davidsohn-Berlin macht Bemerkungen über die Entwickelung der Kohlen- und Eisenindustrie in Rufsland, unter Hinweis auf die Herabsetzung der russischen Zölle durch die neuen Handelsverträge [1]).

Zur gegenwärtigen und zukünftigen Lage der deutschen Stahl- und Eisenindustrie macht W. M. ausführliche Mittheilungen statistischer und commercieller Art [2]).

Finnland's Montanwesen wird nach officiellen Nachweisungen besprochen von Ty [3]).

Die Fortschritte der Stahl- und Eisenindustrie in den Vereinigten Staaten 1872 bis 1891 bespricht R. Volkmann-Chicago [4]).

Ueber neuere Fortschritte in der Clevelander Eisenindustrie wird nach einem Vortrage von Jeremiah Head auszüglich berichtet, wobei auch die erste Entwickelung dieses Gebietes berücksichtigt wird, das ja eigentlich erst seit 1850 neben die anderen älteren englischen Eisenhüttenbezirke getreten ist [5]).

Die Eisenindustrie in Brasilien bespricht Paul Ferrand, Professor an der Bergschule zu Ouro-Preto. Es arbeiten daselbst noch Stücköfen und catalonische Feuer, denen neuerdings Holzkohlenhochöfen gefolgt sind [6]).

Betrachtungen über Hebung der österreichischen alpinen Kleineisenindustrie stellt J. M. Zeitlinger an [7]).

Die Eisenindustrie in Rufsland ist Gegenstand einer Arbeit, die Prof. R. Helmhacker-Prag unter Zugrundelegung des für die Weltausstellung zu Chicago bestimmten officiellen Berichtes von A. Keppen verfafst hat.

Man ersieht daraus die erste geschichtliche Entwickelung, die späteren technischen Umgestaltungen, die jetzigen Zustände und das Verhältnifs der Production zum Import aus anderen Ländern [8]).

Allgemeines über die belgische Eisenindustrie giebt ein Vortrag, den A. Gillon vor dem Iron- and Steel-Institute am 21. August in Lüttich hielt, während Harzé eine Statistik aufgestellt hatte [9]).

Ueber die gröfsten Eisenwerke Ungarns berichtet H. [10]).

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 199. — [2]) Ibid. 1894, S. 277. — [3]) Ibid. 1894, S. 312. — [4]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 53. — [5]) Stahl u. Eisen 1894, S. 293. — [6]) Nach Revue universelle 1893, Sept.: Stahl u. Eisen 1894, S. 370. — [7]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 366. — [8]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 47; Stahl u. Eisen 1894, S. 713. — [9]) Ibid. 1894, S. 826 bis 827. — [10]) Ibid. 1894, S. 925.

Die Entwickelung der nordamerikanischen Eisenindustrie wird nach dem Swank'schen Directory geschildert[1]).

Einzelne Eisenwerke, auf der Antwerpener Ausstellung vertreten, gaben zu eingehenden Besprechungen Veranlassung[2]).

Ueber die finnische Eisenindustrie u. s. w. werden nach officiellen Quellen ausführliche Mittheilungen gemacht von Dr. Leo[3]).

Die Eisenindustrie in China und neuere Anlagen daselbst werden kurz berührt[4]).

Desgleichen das Berg- und Hüttenwesen Bosniens und der Herzegowina[5]).

Die Eisenindustrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika besprach F. Kintzlé in ausführlichem, durch zahlreiche Nachweise und Diagramme erläutertem Vortrage vor dem Aachener Bezirksverein deutscher Ingenieure[6]).

In der Literatur ist auf nachstehende Werke aufmerksam zu machen:

A. Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde, zweite neubearbeitete Auflage. Dritte Abtheilung: Das schmiedbare Eisen und seine Darstellung. Leipzig, Felix, 1894.

Dieser Theil schliefst das für den Gebrauch im Betriebe und zur Benutzung beim Unterricht bestimmte Werk ab und wird sehr günstig beurtheilt.

Dr. H. Wedding, Die Eisenprobirkunst, eine Anleitung zur chemischen Untersuchung von Eisen und anderen im Eisenhüttenwesen gebrauchten Körpern. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1894.

Es ist dies eigentlich eine Sonderausgabe des betreffenden Theiles des grofsen Werkes des Verfassers über Eisenhüttenkunde, das bekanntlich im Erscheinen begriffen ist[7]).

U. Le Verrier veröffentlicht unter dem Titel: La métallurgie en France, eine gemeinfafsliche Darstellung des Eisen- und Metallhüttenwesens mit besonderer Berücksichtigung französischer Verhältnisse. Paris, Baillière et fils. 66 Textfiguren.

Theoretisches und Untersuchungsergebnisse von allgemeiner Bedeutung.

Es mag an erster Stelle gestattet sein, auf eine Mittheilung aufmerksam zu machen, welche einen Gegenstand von hoher Bedeutung auch für das Eisenhüttenwesen betrifft.

---

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 970. — [2]) Ibid. 1894, S. 1058. — [3]) Ibid. 1894, S. 1084. — [4]) Ibid. 1894, S. 1089. — [5]) Ibid. 1894, S. 1091 u. Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 373. — [6]) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure 1894, Nr. 32, 33, 34; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 400. — [7]) Jahrb. d. Chem. 1893, S. 291.

F. Weifs berichtet über die Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohle als Elektricität, welche Dr. Borchers-Duisburg gelungen ist, indem er Generatorgas auf Kupferchlorür einwirken läfst, wo dann folgende Umsetzung eintritt: $CO + Cu_2Cl_2 = Cu_2COCl_2$, welches mit Wasser leicht zerfällt: $Cu_2COCl_2 + H_2O = 2Cu + 2HCl + CO_2$.

Gelangt Luftsauerstoff hinzu, so bildet sich nachstehende Reaction: $Cu_2Cl_2 + 2HCl_2 + O = 2CuCl_2 + H_2O$.

Das vorher isolirte Kupfer strebt nun dem Chlorid gegenüber zur Rückbildung $CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$, womit wiederum die Absorptionsfähigkeit für CO in der Lösung wieder hergestellt ist.

Durch entsprechende Construction eines Elementes wurde mittelst genauer Messungen festgestellt, dafs 26 bis 30 Proc. der dem Oxydationsvorgange $CO + O = CO_2$ entsprechenden Energie in Elektricität umgesetzt worden sind.

Es wird abzuwarten sein, wie sich gröfsere Versuche anlassen und wie sich die Energie des erzeugten Kohlenoxyds zu der Gesammtenergie der in den Generatoren verbrannten Kohle verhält [1]).

Am Schlusse der Mittheilung wird noch auf eine Aeufserung von Ostwald hingewiesen, welche die Bedingungen für den Erfolg des „Kohlenelementes" feststellt [2]).

Ueber den Einflufs eines Aluminiumzusatzes zum Roheisen hat A. Borsig nach Versuchen berichtet, welche 1892 in der Eisengiefserei Sterkrade bei Oberhausen angestellt worden sind. Dieselben ergaben eine gesteigerte Graphitausscheidung, während eine Verminderug des Gesammtkohlenstoffes, die man früher angenommen hatte, nicht beobachtet werden konnte. Aufserdem wurde eine Verminderung der Gasblasen in einzelnen härteren Roheisensorten wahrgenommen, wobei Zusätze von 1 bis 2 Proc. das völlige Verschwinden jener Hohlräume zur Folge hatten.

Daneben wurde anscheinend ein Dickflüssigerwerden des Metalles beobachtet, welches auch schneller matt wurde, ein auffallender Gegensatz zu dem bei dem Mitismetall angeblich beobachteten Verhalten des Verflüssigens der Tiegelinhalte.

Als Ursache des Dickflüssigwerdens wird die Oxydation des Aluminiums und die Bildung einer Haut angegeben, die sich um das fliefsende Metall legen und dessen Bewegungen hemmen soll. Diese Haut soll eine Thonerdeschicht sein, die sich bei Berührung des flüssigen Metalles mit der Luft bildet.

Beigegebene Texturbilder zeigen die eben angeführten Aenderungen aufs Deutlichste [3]).

---

1) Vergl. Cap. Brennstoffe. — 2) Stahl u. Eisen 1894, S. 973. — 3) Ibid. 1894, Nr. 1.

Auch C. von Geyerstam hat über Aluminiumzusätze zu Flufseisen berichtet [1]).

Ueber die Dauer eiserner Brücken liegen Aeufserungen von Sir William Arrol vor, die zum Theil auf eigenen Erfahrungen mit alten eisernen Brücken beruhen und derartigen Constructionen bei guter Unterhaltung, Anstrich etc. durchschnittlich ein höheres Alter vindiciren, als gewöhnlich angenommen wird [2]).

Eine Prüfung einer alten, durch eine neue zu ersetzende Brücke auf ihre Bruchfestigkeit wurde bei Forst i. d. L. vorgesehen, wo eine vor 20 Jahren erbaute und seitdem ununterbrochen befahrene Brücke zum Abbruch kommt und soweit belastet werden soll, bis der Zusammenbruch erfolgt [3]).

Eine Frage der Eisenverwendung zum Häuserbau wird nach eigenen Anschauungen von Frahm erörtert, welcher die eisernen Häuser in Nordamerika, besonders in Chicago, einer Besprechung unterwirft [4]).

Prüfungsergebnisse bei Flufseisen verschiedener Herkunft, Anker und Ankerketten stellt Guido Althaufs-Düsseldorf zusammen. Sie betreffen Flufseisenmaterial für die Schleusen zu Ymuiden bei Amsterdam und Siemens Martinmaterial für Schiffsbauzwecke, welche Lloyd's Proben zu überstehen hatten. Aus den Probeergebnissen geht im Allgemeinen hervor, dafs besonders das weiche Herdflufseisen den weitestgehenden Ansprüchen genügt [5]).

E. Schrödter verbreitet sich in einem Vortrage vor dem Verein „Eisenhütte", Oberschlesien, über den Antheil des Flufseisens und Schweifseisens in der deutschen Eisenerzeugung, wonach 1883 das Schweifseisen noch zwei Drittel, das Flufseisen ein Drittel der Gesammtfabrikation ausmacht, während 1892 das Verhältnifs das vollkommen umgekehrte geworden war, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, dafs die Gesammtdarstellung um eine Million Tons sich gesteigert hat [6]).

Jeremiah Head verbreitet sich im öffentlichen Vortrage über neue Anwendungen von Eisen und Stahl für den Hoch- und Bergbau, der viel interessante Einzelheiten bietet [7]).

Bezüglich der Materialprüfungsfragen bei Eisen- und Stahlfabrikaten ist auf eine Mittheilung von J. C. (Castner) hinzuweisen, welche sich auf die Untersuchung von Panzergeschossen

---

[1]) Nach Jernkontoret's Ann. 1893; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 224; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 161. — [2]) Nach dem Centralblatt der Bauverwaltung in Stahl u. Eisen 1894, S. 94. — [3]) Nach dem Armee- u. Marineanzeiger in Stahl u. Eisen 1894, S. 94. — [4]) Ibid. 1894, S. 258. — [5]) Ibid. 1894, S. 341. — [6]) Ibid. 1894, S. 710. — [7]) Nach den Verhandlungen der British Iron trade Assoc. in Stahl u. Eisen 1894, S. 1087.

heimischen Ursprungs aus Holtzer'schem Chromstahl auf dem Schiefsplatze zu Sandy Hook (N. J.) bezieht[1]).

Eine sehr gute und übersichtliche, mit reichem Literaturverzeichnifs versehene Bearbeitung des Vortrages, den F. Osmond-Paris über mikroskopische Metallographie in Chicago gehalten hatte[2]), hat F. T. veröffentlicht, welcher zur Orientirung über die herrschenden Ansichten vorzüglich geeignet ist[3]).

Ein Vortrag A. Pourcels-Paris über Ausscheidungen in Stahl- und Eisengüssen und deren Folgen, gehalten in Chicago, findet sich ebenfalls von F. T. bearbeitet[4]).

Den Einflüfs wiederholter Stöfse auf das Eisen bespricht eine Verhandlung auf dem amerikanischen Bridgeportmeeting[5]).

Ueber die Mikroskopie der Metalle auf dem Ingenieurcongrefs zu Chicago 1893 berichtet A. Martens unter Beigabe von Schliffflächendarstellungen und zum Theil unter nochmaliger Feststellung seines Standpunktes Anderen gegenüber[6]).

Derselbe macht später noch Mittheilungen über Saigerung in Eisen- und Stahlgüssen[7]).

A. Ledebur bespricht Webster's Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Festigkeit des Flufseisens. Nach einer Hervorhebung der grofsen Wichtigkeit jener Beziehungen und Besprechung der grofsen Schwierigkeiten der bezüglichen Untersuchungen wird mitgetheilt, dafs Webster mit einem im basischen Verfahren erzeugten Blechmaterial von Pottstown Pa. operirt habe, welches 0,06 bis 0,18 C, 0,15 bis 0,65 Mn, 0,015 bis 0,095 P, 0,012 bis 0,078 S enthalten habe. Auf Silicium wurde keine Rücksicht genommen, da es in zu geringer Menge vorhanden war. Die zur chemischen Untersuchung verwendeten Bohrspäne wurden in der Nähe der Bruch- oder Zerreifsstelle genommen[8]).

Als Grundlage der Berechnung wurde für reines Eisen 24,43 kg pro Quadratmillimeter Zugfestigkeit angenommen, nachdem zahlreiche Versuchsergebnisse mit Proben verschiedener Zusammensetzung erhalten und verglichen worden waren.

Kohlenstoff ergab für je 0,01 Proc. Zunahme eine Festigkeitssteigerung von 0,56 kg auf 1 qmm.

Schwefel wurde für je 0,01 Proc. Zunahme mit 0,35 kg Festigkeitssteigerung auf 1 qmm beziffert.

Bei Phosphor mufsten verschiedene Werthe in Rechnung gebracht werden, je nach dem Kohlenstoffgehalt der Probe, und

---

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 50. — [2]) D. Bericht 1893, S. 289. — [3]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 1. — [4]) Ibid. 1894, S. 97. — [5]) Transactions Americ. Inst. Min. Eng. 1894, p. 143 ff.; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 618. — [6]) Stahl u. Eisen 1894, S. 758. — [7]) Ibid. 1894, S. 797. — [8]) Nach einem Vortrage auf dem Chicagoer Meeting in Stahl u. Eisen 1894. S. 61.

es steigt nach Webster die Festigkeitszunahme bei Kohlenstoffgehalten von 0,09 bis 0,17, von 0,63 bis zu 1,05 kg für je 0,01 Proc. Zunahme des Phosphorgehaltes.

Hierzu ist zu bemerken, dafs der Phosphorgehalt überhaupt niemals das Mafs von 0,1 Proc. in irgend einer der untersuchten Proben erreicht hat, so dafs nach Ledebur die angegebene Wirkung mit früheren Ermittelungen über den Einflufs des Phosphors nicht im Widerspruch steht.

Bei dem Mangan zeigte sich Aehnliches, insofern sich der Einflufs desselben um so mehr verringert, je reicher an demselben das Eisen schon war.

Die Festigkeitssteigerung pro 0,05 Proc. Manganzunahme veränderte sich zwischen 0,15 und 0,65 Mangangehalt, von 0,84 bis 0,35 kg pro 1 qmm.

Der Einflufs von Kupfer ist unbeachtet geblieben, ebenso der von Nickel und von Oxyden.

Die Zerreifsversuche und die Festigkeitsberechnungen aus den Analysen haben leidliche Uebereinstimmung ergeben.

Ledebur bringt weiter einige sehr interessante Bemerkungen über den Kleingehalt des Eisens an verschiedenen Körpern und erörtert die zur Ermittelung geeigneten Bestimmungsmethoden. Einige unter verschiedenen Bedingungen vorgenommene Roheisenanalysen vervollständigen das Ganze [1]).

Ueber die Vertheilung des Gesammtkohlenstoffs im Giefsereiroheisen hat P. Tabary eingehende Untersuchungen angestellt, welche interessante, Früheres zum Theil bestätigende Resultate ergaben [2]).

Eine interessante Studie über die verschiedenen Arten des Vorkommens von Phosphor in Eisen und Stahl bringt Jüptner v. Jonstorff unter den Laboratoriumsmittheilungen aus Neuberg [3]).

E. Donath berichtet ausführlich über neuere Ergebnisse der chemischen Forschung in ihrer Beziehung zur Metallurgie [4]).

1. Zur Chemie des Kohlenstoffs, wobei besonders die Entstehung und Wirkung der Nickel- und Eisenkohlenoxydverbindungen zur Sprache kommen.

Ueber den Schwefel im Eisen macht A. Ledebur eine Reihe von Mittheilungen, welche das Verhalten des genannten Elementes in den verschiedenen Eisenhüttenprocessen aufklären sollen [5]).

An frühere Verhandlungen zwischen Hilgenstock-Hörde und Stead-Middlesbro anknüpfend, welche entgegengesetzte An-

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 810. — [2]) Revue universelle des Mines 1894, 28, 98; Stahl u. Eisen 1894, S. 1075. — [3]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 208. — [4]) Ibid. 1894, S. 333, 348. — [5]) Stahl u. Eisen 1894, S. 336; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 344.

sichten offenbarten, kennzeichnet Ledebur als Kernpunkt des Streites die Frage: Ist Kalk (Calciumoxyd) im Stande, Schwefeleisen nach der Formel $CaO + FeS = CaS + FeO$ zu zerlegen, ohne dafs ein reducirender Körper (Kohlenstoff und Wasserstoff) dabei mitwirkt. Hilgenstock und mit ihm wohl die meisten deutschen Eisenhüttenleute hatten die Frage verneint, während Stead aus eigenen und anderen englischen Versuchen die entgegengesetzte Meinung abgeleitet hat.

Da bei diesen Versuchen aber stets kohlenstoffhaltiges Eisen in Betracht kam, sieht Ledebur die Ergebnisse als in der Frage nicht entscheidend an.

Bezüglich der Entscheidung, ob basische, zumal kalkreiche Schlacken allein, ohne Mitwirkung von Kohlenstoff, Eisen entschwefeln könnten, weist Ledebur darauf hin, dafs der Schwefel im Eisen wohl nur als Schwefeleisen vorhanden sein könne und dafs die Frage der Löslichkeit dieses Schwefeleisens in Schlacken wohl nur bejaht werden könne, namentlich wenn die letztere schwefelfrei oder arm, das Eisen aber schwefelreich war.

Die Abgabe von Schwefeleisen aus Schlacken an das Metall wird als ebenso unzweifelhaft hingestellt und dadurch die Erklärung manchen Widerspruches als möglich gedacht.

Ledebur kommt dann auf die Versuche von Campbell, Niedt, Thomson u. A. zu sprechen, und gelangt endlich zu den theilweise in seinem Laboratorium ausgeführten Versuchen Dr. Carl Hilgenstock's, deren Resultate als zum grofsen Theil neu und für die Metallurgie von Werth bezeichnet werden.

Schwefeleisen und Ferromangan, geschmolzen mit einander zusammengebracht, ergaben Metallkönige mit 9 bis 21 Proc. Mangan und Spuren bis 0,05 Schwefel, wogegen sich strengflüssige Ausscheidungen mit etwa 60 Proc. Mangan und 31 Proc. Schwefel neben sehr wenig Eisen und Kieselsäure gebildet hatten.

Schwefeleisen und Aluminium zeigten, geschmolzen zusammengebracht, ebenfalls kräftige Einwirkung unter Temperaturerhöhung. Es enthielt der Eisenkönig 0,1 bis 0,9 Proc. Schwefel neben 3,5 bis 11,5 Proc. Aluminium und etwas Silicium (aus der Tiegelwand), die Schlacken 15 bis 32 Proc. Schwefel neben 20 bis 27 Proc. Aluminium, Eisen und Kieselsäure.

Die Berechnung eines Versuches ergab für die Schlacke: 60,46 Al_2S_3, 17,51 Al_2O_3, 17,44 FeO, 4,80 SiO_3, zusammen 100,21.

Schwefeleisen mit Nickel und Kupfer ergab natürlich die Bildung von Lechen ohne Ausscheidungen, wogegen die Versuche mit Chrom- und Siliciumeisen wieder schwefelarme Könige und schwefelreiche Schlacken ergeben hatten.

Auch die Einwirkung schwefelhaltiger Gase wurde in den Kreis der Versuche gezogen und ergab interessante Resultate.

In welcher Form der Schwefel in den betreffenden Körpern indefs zugegen war, ist nicht ermittelt worden, doch ist kaum zu bezweifeln, dafs hier auch bei der Einwirkung eines und desselben Gases verschiedene Umsetzungen möglich sind, je nachdem der Kohlensäuregehalt und die Temperatur liegen.

Das Entschwefelungsverfahren von A. de Vathaire zu St. Dizier beruht auf der Wirkung der Ferrocyanverbindungen von Erdalkalien, besonders des Baryums, wenn dieselben mit Roheisen geschmolzen werden, oder wenn geschmolzenes Roheisen in mit Kohle gefütterten Behältern mit dem Salz zusammengebracht wird[1]).

Zur Vorbereitung des Roheisens für den Frischprocefs setzt die Staffordshire Steel and Iron Ingot Co. (D. R.-P. 71704) sowohl in die Pfannen wie in den Mischer etc. eine grob gemahlene Mischung von Eisenoxyd und Sinter mit Kohle, z. B. Koksstaub[2]).

Einzelheiten über die Einführung des Saniterprocesses giebt F. T.[3]).

Einen werthvollen Beitrag zur Aufklärung des Einflusses der Bestandtheile des Eisens auf seine Eigenschaften bringt eine Bearbeitung eines Vortrages von Prof. J. O. Arnolds durch A. Ledebur[4]). Ersterer wendet sich vorzugsweise gegen die in England sehr verbreitete Lehre, von Prof. Roberts-Austen aufgestellt, nach welcher der Einflufs der Begleiter des Eisens auf seine Eigenschaften, insbesondere auf seine Härte um so bedeutender sei, je geringer ihr Atomvolumen ist. Man brachte diese Lehre in Verbindung mit der von Osmond eingeführten Unterscheidung zweier allotropischen Modificationen des Eisens, des weichen α-Eisens und des harten β-Eisens, und folgerte weiter, dafs Elemente mit grofsem Atomvolumen bei ihrer Legirung mit Eisen die Entstehung der α-Form, Elemente mit geringem Atomvolumen dagegen die Entstehung der β-Form begünstigten.

Danach zerfielen die Begleiter des Eisens in zwei Gruppen:

Bestandtheile mit gröfserem Atomvolumen als das Eisen selbst (welche die Entstehung des α-Zustandes begünstigen sollten).

Bestandtheile mit geringerem Atomvolumen als das Eisen (welche die Entstehung des β-Zustandes begünstigen sollten).

Zu jenen gehörten hiernach Kohlenstoff, Bor, Nickel, Mangan, Kupfer, zu diesen Chrom, Wolfram, Aluminium, Silicium, Arsen, Phosphor und Schwefel.

Die Versuche, welche Arnolds anstellte, um seine Angriffe auf diese anscheinend in England sehr verbreitete An-

---

1) Revue universelle des Mines 1894, p. 313; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 646. — 2) Nach d. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 700; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 25. — 3) Nach Iron and Coal trade Review 1894, p. 302; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 191. — 4) Stahl u. Eisen 1894, S. 477.

schauung zu begründen, sind von allgemeinem Werthe für die Metallurgie.

Zunächst wurden eine Reihe von Probestäben aus sorgfältig legirten Abarten durch Auswalzen hergestellt, und, wo die Eigenthümlichkeit des Nebenstoffs das Auswalzen verbot, mit genau gegossenen Stäben gearbeitet.

Die genau analysirten Stäbe wurden naturhart auf Zugfestigkeit, dann naturhart, gehärtet und geglüht auf Biegungsfestigkeit und endlich auf Druckfestigkeit geprüft.

Sämmtliche Legirungen erwiesen sich als weniger geschmeidig wie das nicht legirte Eisen; unter den einzelnen Zusätzen finden sich aber so grofse Unterschiede, dafs eine Beziehung zum Atomvolumen unmöglich erscheint. Besonders zeigen dieses die Biegeversuche, wo Legirungen mit solchen Elementen, die Härte hervorbringen sollten, sich bogen, während andere unter der umgekehrten Voraussetzung stehend, sich nicht oder nur wenig biegen liefsen.

Schliefslich wurden noch mikroskopische Untersuchungen mit verschieden behandelten Stäben, endlich Versuche hinsichtlich der kritischen Punkte[1]) gemacht und auch hierbei eine vollkommene Unabhängigkeit der Atomvolumengröfse der Nebenstoffe von dem Vorhandensein der Modificationen α und β gefunden.

Eine Ergänzung zu Arnolds' Mittheilungen bildet eine Abhandlung von R. A. Hadfield über ein neuerdings beobachtetes Verhalten von Manganstahl bei längerem Glühen, welche Ledebur im Anschlufs an die vorhergehende Besprechung ebenfalls kritisirt. Besonders ist das Verhalten des Manganstahls bei verschiedener Behandlung gegenüber magnetischen Einflüssen berücksichtigt.

Eine Besprechung der Arnolds'schen Untersuchungen erfolgte weiterhin durch Dr. Friedrich C. G. Müller-Brandenburg[2]).

Wedding giebt eine Beschreibung seines neuen Apparates zur Aufnahme der Lichtbilder von Eisenschliffen[3]).

Weitere theoretische Arbeiten, die sich zum Theil auf das Eisenhüttenwesen beziehen lassen, sind nachstehend angeführt:

Eine grofse Arbeit von Dr. Jos. Richards über die specifischen Wärmen der Metalle beschreibt eine einfache Methode der Calorimetrie nebst Apparaten. B. Kosmann hat diese Arbeit übersetzt und die meisten Beobachtungen mit dem Calorimeter wiederholt, die Rechnungen geprüft, die Resultate zusammengestellt und giebt bemerkenswerthe Fingerzeige für die Beurtheilung

---

[1]) Unter kritischen Punkten versteht man die Temperaturen, bei denen die mechanische Bearbeitbarkeit der Metalle plötzlich sinkt, so dafs die Bearbeitung in diesen Temperaturen vermieden bezw. unterbrochen werden mufs. — [2]) Stahl u. Eisen 1894, S. 849. — [3]) Ibid. 1894, S. 857.

einer grofsen Anzahl von Schmelzerscheinungen aus der Metallurgie [1]).

Dr. H. Wedding bespricht die Kohlung des Flufseisens in thatsächlicher Beziehung und behandelt zunächst die Patente von Darby, wie sie die Actiengesellschaft Phönix zur Ausführung bringt, dann das Kohlungsverfahren von Meier-Düdelingen, das Verfahren von Oberhausen, endlich die anschliefsenden Verfahren von Mathesius in Hörde und Rode, schliefslich das steyrische Verfahren von Pszczolka in Graz [2]).

Nach Ansicht des Verfassers verdankt man die Anregung Darby, die Einführung in die Praxis dem Phönix, die Vollendung dem Düdelinger Werke. Der Vortheil liegt in der Beschränkung des Manganzusatzes auf die zur Desoxydation durchaus nothwendige Menge oder in der vollständigen Vermeidung jeden Mangangehaltes, was in Düdelingen gelungen ist.

In der anschliefsenden Kritik der Ausführung des Verfahrens hebt der Verfasser nochmals hervor, dafs der eigentliche Ruhm der Erfindung schliefslich der für alle Kohlungsgrade zweckentsprechendsten Vollendung des Kohlungsverfahrens (seitens der betheiligten Werke) gebühre.

In einem zweiten Theile sollen analytische Beläge jeder Art das Vorgetragene erweitern bezw. begründen.

Die Ausbildung des Benardos'schen elektrischen Schweifsverfahrens durch Einwirkungen von Elektromagneten in bestimmter Lage zum Lichtbogen, wodurch eine bequemere stichflammenartige Gestalt des letzteren hervorgerufen wird, hat Dr. Zerener versucht und anscheinend günstige Resultate erzielt. Diese Versuche und Anderes bespricht F. C. Mehrtens-Remscheid in einer längeren Mittheilung, wo auch Betriebsresultate verschiedener Werke sich finden, welche mit dem Verfahren arbeiten [3]).

Einiges über die rationellste Ausnutzung der in den Brennstoffen enthaltenen Wärme bringt eine Mittheilung von G. Günther, welche von ganz allgemeinen Gesichtspunkten ausgeht und die Zeit ins Auge fafst, wo nach Erschöpfung unserer guten Kohlenlager zu Kohlen untergeordneter Beschaffenheit übergegangen werden mufs [4]).

Einen recht beachtenswerthen Beitrag zur Gasfeuerung liefert P. Bayard in Paris unter besonderer Berücksichtigung der Wassergasheizung und unter Empfehlung des J. W. Taylor'schen Generators, wie er in New-Jersey zuerst in Betrieb gebracht worden ist [5]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1849, S. 216. — [2]) Ibid. 1894, S. 465. — [3]) Ibid. 1894, S. 769. — [4]) Ibid. 1894, S. 815. — [5]) Ibid. 1894, S. 952.

Bezüglich speciell analytischer Methoden und anderer Gegenstände der Laboratoriumspraxis ist auf nachstehende Mittheilungen hinzuweisen.

Ueber den Nachweis von Aluminium im Eisen spricht ganz allgemein A. Borsig gelegentlich seiner Versuche mit Aluminiumzusätzen zum Roheisen [1]).

Ein Verfahren zur schnellen Untersuchung der Hochofenschlacke behufs Beaufsichtigung des Ofenganges giebt O. Textor an, wobei die Bestimmung von Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia und Schwefel ausgeführt wird [2]). Zur Bestimmung von Phosphor im Eisen giebt A. Carnot eine genaue Anweisung [3]).

Für dieselbe machen J. Spüller und S. Kalman ebenfalls Vorschläge [4]).

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung von Thonerde, Kalk und Magnesia in Eisenerzen u. s. w. berichtet Mc Culloch [5]).

W. Mc Farlane und P. Caldwell haben einen angeblich schneller und sicherer als der Orsatapparat arbeitenden Apparat zur Gasanalyse construirt, bei welchem, wie bei der Hempel'schen Pipette, die Gase durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchgehen, anstatt sie zu verdrängen [6]).

Ueber die Verfahren der Abweichungen bei der chemischen Analyse spricht C. B. Dudley sich aus [7]), zieht dabei eine Reihe Beispiele aus der Eisenanalyse hervor. Als Fehlerquellen, welche die Genauigkeit der analytischen Arbeiten gefährden, führt er an und bespricht er

Ungleichmäſsigkeit der Proben selbst,
Verunreinigung der Reagentien,
Ungenauigkeiten der Chemiker,
Anwendung verschiedenartiger Methoden für die Bestimmung eines und desselben Körpers.

Die Bestimmung des Eisens in Erzen und Schlacken nach Donath-Jeller und die gewichtsanalytische Bestimmung des Phosphors mit Ammoniummolybdat bespricht Jüptner von Jonstorff [8]).

Ueber Silicium- und Aluminiumbestimmung im Eisen bringt L. L. de Koninck neue Vorschläge [9]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 6; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 244. — [2]) Nach Journ. of anal. and appl. Chem. 1893, p. 279; Stahl u. Eisen 1894, S. 39, 178. — [3]) Nach Annales industrielles 1893, p. 153; Stahl u. Eisen 1894, S. 40. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1893, S. 538; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 25. — [5]) Nach Journ. of the West of Scotl. Iron and Steel Instit. 1893, p. 86; Stahl u. Eisen 1894, S. 82. — [6]) Nach Journ. of the West of Scotl. Iron and Steel Instit. 1892, p. 36; Stahl u. Eisen 1894, S. 83. — [7]) Nach Journ. of anal. and appl. Chem. 1893, p. 5; Stahl u. Eisen 1894, S. 84. — [8]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 469. — [9]) Nach Revue universelle des Mines 1893, p. 406; Stahl u. Eisen 1894, S. 138.

Zur Bestimmung von Chrom im Ferrochrom, Chromstahl und Chromeisenstein werden Vorschriften von J. Spüller und S. Kalman gegeben[1]).

Dieselbe Bestimmung im Roheisen bespricht Ed. Donath[2]).

Ueber die Nothwendigkeit einheitlicher Untersuchungsmethoden bei den Analysen von Eisen und Stahl machen C. B. Dudley und F. N. Pease Vorschläge, die dahin gehen, neben den Leitproben auch einheitliche Leitmethoden einzuführen. Daran knüpfen sich specielle Vorschläge zur Phosphor- und Kohlenbestimmung[3]).

Das gleiche Thema wird von T. Turner unter Anführung von Resultaten aus England und Amerika besprochen[4]).

Auch J. W. Langley referirte in Chicago über die Leitprobenfrage[5]).

Ueber neue Untersuchungen über die Bestimmungen von Kohlenstoff im Roheisen, welche Ledebur, Götting und W. Hempel in Folge einer Preisausschreibung des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses unternommen haben und wofür ihnen der bezw. erste, zweite und dritte Preis gewährt wurde, wird berichtet[6]).

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure durch Tritrirung des gelben Niederschlages mit Alkali berichtet W. Pemberton jr.[7]).

Ueber ein neues Luftpyrometer (Patent Uhling u. Steinbart), das besonders zur Bestimmung von Windtemperaturen benutzt werden soll und permanentes Ablesen gestattet, wird berichtet[8]).

Ein Luftpyrometer von Meyerson und Karlander bespricht Jüptner von Jonstorff[9]).

C. Gaab veröffentlicht Bemerkungen über Pyrometer im Allgemeinen und das Walther Dürr'sche Pyrometer im Besonderen, welche die Vorzüge des letzteren deutlich erkennen lassen[10]).

Dr. B. Kosmann giebt eine sehr übersichtliche und dabei vollständige Zusammenstellung der neueren Methoden und Fortschritte in der Pyrometrie[11]).

Dr. Lorenz hat sich damit beschäftigt, die verschiedenen Methoden der Kohlenstoffbestimmung zu prüfen und schlägt dann eine directe Verbrennung in Sauerstoff bei Weifsgluth vor[12]).

---

[1]) Nach Chemiker-Ztg. 1893, S. 1207, 1360 u. 1412; Stahl u. Eisen 1894, S. 138. — [2]) Stahl u. Eisen 1894, S. 446. — [3]) Nach Journ. Americ. Chem. Soc. 1893, p. 501 u. 450; Stahl u. Eisen 1894, S. 227. — [4]) Nach Chemical News in Stahl u. Eisen 1894, S. 362. — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1893, p. 448; Stahl u. Eisen 1894, S. 227 u. 872. — [6]) Stahl u. Eisen 1894, S. 359, 1128; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 244. — [7]) Journ. Franklin Inst. 1894, p. 126; Stahl u. Eisen 1894, S. 448. — [8]) Stahl u. Eisen 1894, S. 389. — [9]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 409. — [10]) Stahl u. Eisen 1894, S. 434; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 414 u. 443. — [11]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 151. — [12]) Nach d. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 313, 395 u. 411; Stahl u. Eisen 1894, S. 493.

Die Reduction von Eisengufslösungen zur Titration bespricht L. Storch[1]).

Zur Titrirung des Eisens mit Zinnchlorür macht R. W. Mahon Vorschläge zur Erzielung einer sehr scharfen Endreaction[2]).

Zur Bestimmung von Phosphorsäure in barythaltigen Erzen berichtet H. v. Jüptner über eigene Erfahrungen[3]).

Derselbe bespricht die Eggertz'sche Phosphorprobe[4]).

Der zweite Bericht über die bisherigen Arbeiten der vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Commission zur Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden ist nunmehr veröffentlicht worden und enthält die Prüfung und Besprechung aller Methoden zur Kohlenstoffbestimmung, von Dr. A. von Reis abgefafst[5]).

G. Lunge und A. Lwoff besprechen und kritisiren die prämiirten Methoden von A. Ledebur, Hempel und Götting und empfehlen dagegen die Methode von Lunge und Marchlewsky[6]).

H. K. Bamber giebt eine kurze Anweisung zur Analyse von Stahl, wobei der Bearbeiter noch ein ähnliches Verfahren von Prof. Stahlschmidt-Aachen bekannt giebt, was sicherer sein soll[7]).

Leop. Schneider veröffentlicht eine neue Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen[8]).

Zur Trennung von Nickel und Kobalt vom Eisen giebt H. von Jüptner ein Verfahren an[9]).

L. L. de Koninck macht verschiedene Angaben zur Bestimmung der Schlacken im gepuddelten Eisen[10]).

M. A. von Reis bringt einige Studienresultate aus dem Laboratorium des Stahlwerkes Rothe Erde, die sich wesentlich auf die Bestimmung des Schwefels beziehen[11]).

Dr. Liebrich-Remscheid berichtet über eine neue Methode zur exacten Bestimmung des Phosphors im Eisen und Stahl[12]).

T. W. Hogg hat eine Methode ermittelt, um das im Ferromangan oft auftretende Cyanstickstofftitan zu gewinnen[13]).

Zwei neue Calorimeter zur Kohlenstoffbestimmung hat Walter G. McMillan angegeben und dem Iron and Steel Institute vorgeführt, welche gute Resultate zu geben scheinen und auf dem bekannten Princip der Eggertz'schen Probe beruhen[14]).

---

[1]) Nach d. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 542; Stahl u. Eisen 1894, S. 494. — [2]) Journ. Americ. Society 1893, p. 396; Stahl u. Eisen 1894, S. 494. — [3]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1893, S. 616; Stahl u. Eisen 1894, S. 494. — [4]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 361. — [5]) Stahl u. Eisen 1894, S. 581, 722. — [6]) Ibid. 1894, S. 624. — [7]) Ibid. 1894, S. 872; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 358. — [8]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 241, 243; Stahl u. Eisen 1894, S. 1029. — [9]) Stahl u. Eisen 1894, S. 872. — [10]) Ibid. — [11]) Ibid. 1894, S. 963. — [12]) Ibid. 1894, S. 1028. — [13]) Eng. and Min. Journ. 1893, p. 664; Stahl u. Eisen 1894, S. 1029. — [14]) Ibid. 1894, S. 1073.

Einen neuen Apparat zur Maſsanalyse hat Dr. Sidersky construirt, welcher das Füllen zweier Büretten bequem gestattet [1]).

Zur Untersuchung titanreicher Eisenerze werden zum Theil nach Gooch Mittheilungen gemacht [2]).

Ueber einen Versuch, den Phosphorgehalt von drei Stahlproben zu ermitteln, berichten C. P. Dudley und F. N. Pease [3]).

Lychenheim bringt Bemerkungen über Bestimmung des Phosphorgehaltes in Kohlen und Kokes [4]).

Einen neuen Muffel- und Tiegelprobirofen beschreibt Brown [5]).

Allgemeines über Eisenerze.

Noch im Laufe des Jahres 1894 setzten sich die anläſslich der Ausstellung von Chicago mitgetheilten Einzelheiten über dortselbst ausgestellte, oder bei der Bereisung Amerikas zur Kenntniſs gelangte Eisenerze fort.

So hat der Verfasser in Nr. 5 seiner „Metallurgischen Notizen" aus New-Jersey und dem Lehighthal die Beschaffenheit und Zusammensetzung der auf pennsylvanischen Anthracitwerken durchgängig verschmolzenen Eisenerze mitgetheilt [6]).

Die Eisenerzproduction Frankreichs und dessen Ein- und Ausfuhr und Consum von Eisenerzen im Jahre 1892 wird nach amtlichen Quellen mitgetheilt [7]).

Der königlich ungarische Eisenbergbau zu Gyalar (Siebenbürgen) wird besprochen und auch geschichtlich kurz erläutert [8]).

Dr. W. von Gümbel veröffentlicht eine werthvolle Abhandlung über die Amberger Eisenerzformation, wonach die Lagerstätten zwischen theils sandigen, theils thonigen, jurassischen und Kreideschichten auftreten und häufig schalige Brauneisenerze, seltener Spatheisenerze führen [9]).

Ueber Eisenerze in Persien veröffentlichte A. F. Stahl in Teheran einige Mittheilungen, welche erkennen lassen, daſs in Persien reiche Vorkommen auftreten und daſs auch Kohlen in ausreichender Menge, wenn auch nicht immer in solcher Nähe des Erzes sich finden, um einer Eisenindustrie eine gewisse Zukunft zu versprechen, sobald für bessere Verbindungen gesorgt ist [10]).

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894, S. 438; Stahl u. Eisen 1894, S. 1075. — [2]) Nach Teknisk Tidskrift in Stahl u. Eisen 1894, S. 1077; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 245. — [3]) Stahl u. Eisen 1894, S. 1127. — [4]) Nach Transact. Amer. Instit. Min. Eng. in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 273. — [5]) Eng. Min. Journ. 1894, p. 58, Nr. 66; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 444. — [6]) Zeitschr. d. Vereins d. Ingenieure 1894, S. 258. — [7]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 357. — [8]) Ibid. 1894, S. 436. — [9]) Sitzungsber. d. königl. bayer. Akademie 1894, S. 293; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 608. — [10]) Stahl u. Eisen 1894, S. 93; nach der Chem.-Ztg. 1893, S. 1910.

Die Ausfuhr des schwedischen Eisenerzes nach deutschen Häfen hat in neuerer Zeit sehr zugenommen, und beträgt z. B. für den Hafen von Lulea, der die Gellivaragruben bedient, 300000 t pro 1893, von denen sicher 75 Proc. nach Westfalen und ein weiterer Antheil nach norddeutschen Häfen gegangen ist, während England weniger bezog [1]).

Ueber einige interessante Eisenerzlager der Ostpyrenäen, Insel Elba, Nordafrika, Norberg und Dannemora in Schweden, Kriwoi Rog und Ural in Rufsland wird nach dem Handbuche von Fuchs und de Lamy berichtet [2]).

Ein neues Eisensteinvorkommen bei Hüttenrode (Harz) zerstört die seitherigen Anschauungen über die Nachhaltigkeit der dortigen Lagerstätten und berechtigt zu grofsen Hoffnungen [3]).

Ueber die Nachhaltigkeit der Eisenerzablagerungen Schwedens machte G. Nordenström nähere Mittheilungen, aus denen hervorgeht, dafs man noch weit mehr als jetzt die Lagerstätten angreifen kann, ohne eine bedenkliche Abnahme der Vorräthe zu verspüren und dafs noch unberührte Erzschätze von unermefslicher Ausdehnung im oberen Norrland existiren [4]).

Die Magneteisensteineinfuhr von Gellivara und Grängesberg nach Deutschland, welche in einem Vortrage von Jeremiah Head im Iron and Steel Institute eine einseitige Beurtheilung fand, wird berichtigend besprochen von Lürmann in Osnabrück [5]).

J. H. L. Vogt veröffentlicht eine Abhandlung über die neuerdings bekannter gewordenen Eisenerzlagerstätten von Dunderlandsthal (66,25 bis 66,5° nördl. Br.), in der er nach eingehender Darstellung des Vorkommens und der Erzbeschaffenheit die Möglichkeit des Wettbewerbes durch die Ausfuhr derselben, mit schwedischen Erzen erörtert [6]).

Zu dieser Arbeit macht Dr. B. Kosmann weitere Bemerkungen [7]).

Oscar Simmersbach berichtet über Vorkommen und Abbau der Eisenerze bei Harzburg, welche die Mathildenhütte jetzt verarbeitet [8]).

Ueber Steinkohlen, Eisenerze und Mineralquellen im Staate Missouri wird nach der geologischen Aufnahme in Missouri durch A. Winslow berichtet [9]).

---

[1]) Nach Engineering in Stahl u. Eisen 1894, S. 93. — [2]) Stahl u. Eisen 1894, S. 170. — [3]) Ibid. 1894, S. 240. — [4]) Nach Sveriges jern malmtillgängar in Jernkontorets Annaler 1893, 4; Stahl u. Eisen 1894, S. 357. — [5]) Stahl u. Eisen 1894, S. 517, 773; desgl. ausführlich Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 338. — [6]) Stahl u. Eisen 1894, S. 790. — [7]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 453. — [8]) Stahl u. Eisen 1894, S. 965. — [9]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 462.

Die Eisenerzvorkommnisse bei Bennisch in Mähren beschreibt nebst den technischen Einrichtungen Fr. Kretschmer[1]).

Die magnetische Aufarbeitung von Spatheisenstein, wie sie die Firma Schneider u. Co. auf ihren Gruben zu Allevard betreibt, ist Gegenstand eines Vortrages von Gromier vor der Société de l'industrie minérale.

Die Arbeiten bestehen in:

I. Mechanische Trennung der Gesammtförderung in Korngröfsen von

über 30 mm	unter 30 mm
II. Handscheidung.	VI. Mechanische Trennung der verschiedenen Korngröfsen.
III. Rösten in Schachtöfen.	VII. Mechanische Aufbereitung.
IV. Handscheidung.	VIII. Röstung in Flammöfen.
V. Magnetische Aufbereitung.	IX. Briquettirung.

Die Oefen und Apparate sind durch gute Zeichnungen verdeutlicht[2]).

Erzverarbeitung und Hochofenbetrieb einschliefslich Kokerei.

Obschon auf diesem Felde nicht die gleiche literarische Thätigkeit stattgefunden, wie im Vorjahre nachgewiesen werden konnte, so sind doch eine Reihe von Mittheilungen erfolgt, die das unablässige Fortschreiten erkennen lassen. Zu bemerken ist, dafs der im Vorjahre S. 296 besprochene directe Weg dieses Jahr keine besondere Vertretung in der Literatur gefunden.

J. L. St. Dizier bringt eine neuere, angeblich schnelle Berechnungsmethode für Hochofenbeschickungen, die beispielsweise auf ein Singulosilicat angewendet wird[3]).

Zur Frage des Ueberganges von Phosphor im Hochofen in die Hochofenschlacke macht J. Stein-Bonn neuere an Früheres anknüpfende Bemerkungen[4]).

A. Wahlberg bespricht die neueren Winderwärmungsapparate, welche in den Vereinigten Staaten angewandt werden. Er classificirt sie nach der Anzahl der Stromwege (?)[5]).

In Betreff der Abmessungen und Gestaltungen der Hochofenschächte ist vor Allem auf eine Arbeit von Lürmann-Osnabrück aufmerksam zu machen, welche die von Hawdon and Howson in Middlesbro vorgeschlagene Abänderung der seitherigen Schacht-

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 167. — [2]) Bulletin de la société de l'industrie minérale 7, 465; Stahl u. Eisen 1894, S. 618. — [3]) Nach Scientific Quarterly, Juni 1893, von G. Kroupa mitgetheilt in Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 176; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 345. — [4]) Stahl u. Eisen 1894, S. 873. — [5]) Jernkontorets Annaler 1894, p. 1; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1884, S. 179.

gestalt des Hochofens, sowie die bei der Gelegenheit hervorgetretenen Meinungen und Ansichten Anderer behandelt[1]).

Eine neue Reductions- und Schmelzofenanlage bringt G. Günther-Witkowitz in Vorschlag, um auch in solchen Bezirken Eisen darstellen zu können, wo Kokeskohlen fehlen. Er reducirt das Erz in besonderen, den Kokesöfen nachgebildeten Apparaten, die sich über der Gicht erheben, und läfst es dann in einem cupolofenartigen Apparate niederschmelzen, wofür allerdings Kokes angewandt werden müssen. Bis jetzt sind nur Laboratoriumsversuche Grundlage gewesen und ein Versuch im Grofsen ist noch zu unternehmen[2]).

Die sehr umständliche Kühlung der Heifswindschieber ist neuerdings durch Gebläsewind versucht worden und rührt der dazu nöthige Apparat von der Firma Dango u. Dienenthal in Siegen her[3]).

Eine Vorrichtung zum Brechen von Roheisenmasseln hat Kennedy erdacht, welche in einer Operation die Zerkleinerung aller Masselstäbe eines Giefsbettes anstrebt[4]).

Ueber neuere amerikanische Gebläse verbreitete sich früher (Bericht 1893, S. 302) J. Kennedy aus Pittsburgh, wobei aufser den Hochofengebläsen auch die Convertergebläse berührt wurden. Man schien allmählich die liegende Anordnung der Gebläse allgemein zu bevorzugen. Neuerdings wird die ganze Discussion jenes Vortrages etc. wiedergegeben[5]).

Ueber das Verhalten magnesiareicher Hochofenschlacken macht F. Firmstone einige Mittheilungen, aus denen hervorgeht, dafs bei Dolomitzuschlag eine stärkere Entschwefelung eintritt als bei Kalk. Ledebur bespricht und kritisirt die gemachten Aeufserungen, soweit das vorliegende Material es gestattet[6]).

Bezüglich der Wärmeverluste beim Schmelzen der Eisenerze macht Sir L. Bell interessante, mit historischen Rückblicken gemischte Mittheilungen, aus denen z. B. hervorgeht, dafs in Schottland vor 50 bis 60 Jahren eine Tonne Roheisen 11,25 t Kohlen erforderte[7]).

Derselbe hielt September 1894 einen Vortrag vor dem Iron and Steel Institute über die viel und wiederholt behandelte Frage der Verwendung von gebranntem Kalk als Zuschlag in Hochöfen, welche durch Lürmann-Osnabrück eine ausführliche kritische Bearbeitung oder Wiedergabe erfahren hat, auf welche wegen des vielen Zahlenmaterials verwiesen werden mufs[8]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 574. — [2]) Ibid. 1894, S. 614. — [3]) Ibid. 1894, S. 818. — [4]) Nach Iron Age 1894, p. 184; Stahl u. Eisen 1894, S. 847. — [5]) Stahl u. Eisen 1894, S. 852. — [6]) Nach den Proceedings des Amer. Instit. Min. Eng., Oct. 1894; Stahl u. Eisen 1894, S. 967. — [7]) Stahl u. Eisen 1894, S. 94. — [8]) Ibid. 1894, S. 1011.

Ein Vortrag von Head über den Clevelander Hochofenbetrieb vor der Instit. Mech. Engineers wird kurz besprochen [1]).

Ueber alpine Hochofenbetriebe berichtet C. von Geierstam in seinen Reiseberichten [2]).

Ueber die neuen zu den Stahlwerken Dowlais und Cyfarthfa, Crawshay gehörigen Hochofenanlagen wird berichtet [3]).

Einen für amerikanische Holzkohlenhochöfen angewandten Winderhitzer, der die Luft auf 500° C. bringt, findet man kurz beschrieben [4]).

Bemerkungen über die Construction der Gebläsemaschinen nach amerikanischen Verhandlungen giebt Head [5]).

Als wichtig für die Verwerthung des Roheisens im Gießereibetriebe bespricht A. Ledebur eine längere Mittheilung von West über mechanische Prüfung des Gußeisens und über die Herstellung der Probestäbe [6]).

Der Kokereibetrieb gab zu den nachstehenden Aeußerungen Veranlassung. Eine Reihe allgemeiner besonderer Betrachtungen über den Verkokungsproceß faßt alles Neuere und Erfolgreiche zusammen, was über das Verfahren bekannt ist [7]).

Ueber Verbesserungen an Appoltöfen in Blanzy berichtet unter Bekanntgabe von Constructionseinzelheiten der dortige Ingenieur Marle. Die Verbesserungen sind aus dem Bestreben hervorgegangen, die Abhitze, welche bisher aus den Kaminen entwich und verloren ging, zur Kesselheizung zu benutzen [8]).

Ueber die Fortschritte der Kokerei in England sprach R. de Soldenhoff in längerem Vortrage, der erkennen läßt, daß auch dort in diesem Gewerbe Fortschritte stattgefunden haben, welche indessen zu der continentalen Rührigkeit in keinem Verhältniß stehen. Angewandt sind neben den theilweise modificirten Waliser und den Bienenkorböfen besonders die Coppéeöfen, dann die auf die Gewinnung der Destillate angepaßten Jameson'schen, die von Simon-Carves, die Bauer'schen und die Solvayöfen eingeführt, doch noch wenig verbreitet [9]).

Die Verwerthung von Holzkohlenabfällen ist in den betreffenden Revieren oftmals versucht worden, ohne daß etwas Besonderes daraus hervorgegangen wäre. Seit 1889 stellte A. Onufrowicz Versuche an, diese Abfälle mit Generatortheer zu Briketts

---

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 344; nach Stahl u. Eisen 1894, Nr. 7. — 2) Nach Jernkontorets Annaler in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 159. — 3) Nach Revue universelle des Mines 1893, April—Mai, p. 1; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 125, 126. — 4) Jernkontorets Annaler 1894, p. 270; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 165. — 5) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 200. — 6) Stahl u. Eisen, 1894, S. 909. — 7) Ibid. 1894, S. 202. — 8) Nach dem Bulletin de la société l'industrie minérale 7 (3), 317; Lürmann in Stahl u. Eisen 1894, S. 383. — 9) Stahl u. Eisen 1894, S. 437.

zu verbinden, da sowohl viel Theer als auch viel Holzkohlenstaub stellenweise vorhanden waren. Nach Gelingen der Versuche, wobei sich auch günstige rechnerische Verhältnisse ergaben, schritt man zum Bau einer gröſseren Anlage in Kulebaki, welche 1890 in Betrieb kam, gut functionirt und deren Einrichtung durch einige Skizzen bekannt gegeben ist[1]).

Brunck-Dortmund bespricht in einem längeren Vortrage das ihm patentirte Kokesofensystem mit doppelter Wandcanalisation analog der Bauart des Semet-Solvayofens, doch mit Verticalzügen ausgerüstet. Die neue Bauart soll sich besonders für die Gewinnung von Destillaten vorzüglich eignen und an Theer 13,4 Proc., an Ammoniumsulfat 9,5 Proc. mehr ausbringen als die Otto-Hoffmannöfen[2]).

A. Hüssener veröffentlicht die Resultate einer Wettverkokung zwischen 30 Otto-Hoffmannöfen und 30 Hüsseneröfen, welche nach besonders vereinbarten Vorschriften und unter Controle ausgeführt worden ist. Die Resultate sind in zahlreichen, als Anlagen beigegebenen Tabellen zusammengestellt[3]).

Ueber neue Ausführungen der Otto-Hoffmannöfen berichtet die Firma Dr. C. Otto u. Co. selbst[4]).

Die Darstellung des schmiedbaren Eisens.

Auf diesem Gebiete machten sich ähnliche Verhältnisse geltend, wie auf den übrigen; wirthschaftlich ungünstige Thätigkeit neben weiteren Bemühungen, die Selbstkosten herabzusetzen, indem mit thunlichster Betriebsenergie und unter Anwendung von allerlei Maſsregeln zur Ersparniſs wichtiger Betriebsmittel gearbeitet wurde.

Bei den Betriebsmaschinen werden mehr und mehr Condensationsanlagen centraler Wirkung angewendet, um eine sparsame Dampf- und Wasserwirthschaft durchzuführen. Die Maschinen selbst wurden neuerdings sehr vervollkommnet und in Bauart und Gang dem Ideal immer näher gebracht. In der Fabrikationsmethode selbst wurde die bekannte chemische und mechanische Controle immer weiter ausgebildet und zu fortdauernder Anwendung gebracht.

Wie im Eingang unter Theoretisches nachgewiesen wurde, hat man fortgefahren, die grundlegenden Erscheinungen im Anschluſs an die Arbeiten des Vorjahres zu untersuchen und in ihrer

---

1) Stahl u. Eisen 1894, S. 441. — 2) Ibid. 1894, S. 677. — 3) Ibid. 1894, S. 1105. — 4) Ibid. 1894, S. 1126.

Gesetzmäfsigkeit weiter festzustellen. Die nachstehend angeführten Notizen betreffen deshalb mehr die Betriebe selbst.

Einen Beitrag zu den Vorgängen bei Herstellung von fertigem Schweifseisen aus Rohluppen liefert Jüptner von Jonstorff in seinen Laboratoriumsmittheilungen aus Neuberg [1]).

Ueber die Rolle des Schwefels im basischen Procefs berichtet F. T. nach J. E. Thompson in Pottsville [2]).

Einen Beitrag zur Frage der Einrichtung von Bessemerhütten liefert eine Mittheilung über das Stahlwerk der National Tube Works Co. zu McKeesport Pa., welches 1893 trotz der allgemeinen geschäftlichen Niederlage fertiggestellt wurde und das Material für eine Tagesleistung von 500 t Röhren liefern soll. Es sind zwei Converter von 8 t Fassung aufgestellt, welche das Material von drei Cupolöfen mittelst eines Pfannenwagens erhalten, aber auch so ausgerüstet sind, dafs im Bedarfsfalle auch das Roheisen der eigenen Hochöfen direct verblasen werden kann [3]).

Notizen über die Walrand'sche Kleinbessemerei in Hagen werden neuerdings mitgetheilt [4]).

Die Converterbetriebe haben im vergangenen Jahre manche Verbesserung und Vervollkommnung erfahren, welche dazu beigetragen haben, dem Product dieser Methoden eine gröfsere und allgemeinere Anwendungsfähigkeit mehr und mehr zu sichern. Schon jetzt sprechen sich gewichtige Stimmen dahin aus, dafs für die allermeisten und quantitativ bedeutendsten Fabrikationszwecke die Frischbirnen das Material auschliefslich liefern, und höchstens für ganz besondere Ansprüche zu anderen Herstellungsverfahren gegriffen werden müfste.

Die in früheren Berichten nachgewiesene Verdrängung des Schweifseisens durch das Flufseisen schreitet weiter vor und nur vereinzelt begegnet man noch Schweifsarbeiten von gewisser Bedeutung, z. B. bei der Herstellung von Flachstreifen zu Röhrenfabrikation, sog. Strips, wie sie einzelne Werke des Aachener Reviers z. B. für nähere und entferntere Röhrenwerke herstellen.

Nur für Bleche, sowie für Eisenfabrikate, die zu verschiedenen, z. B. zu Schiffsbauzwecken eine wiederholte und sehr einschneidende Behandlung im Feuer erfahren sollen, wird dem Flammofen- oder Herdproduct noch der Vorzug gegeben, doch ist nicht einzusehen, warum das Birnenflufseisen, nachdem es nach und nach alle Gebiete der Eisenverwendung im Grofsen erobert hat, nicht auch noch diese, bis jetzt noch bestrittenen Gebiete sich zueignen sollte.

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 237. — [2]) Iron and Coal trade Rew., 9. Febr. 1894; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 384. — [3]) Stahl u. Eisen 1894, S. 16. — [4]) Eng. and Min. Journ. 1894, p. 347; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 164; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 404.

Das Bild einer modernen Bessemereianlage bietet das von A. von Ihering beschriebene und durch Zeichnungen erläuterte Werk von Carnegie Brothers etc. zu Homestead bei Pittsburgh. Dasselbe umfafst vier Converter mit Zubehör zu Chargen von 14500 bis 18000 kg und es werden durchschnittlich 150 Chargen täglich verblasen, was einem Gesammtgewicht von 2720 metr. Tonnen oder 680 t pro Converter entspricht, welche Leistung nur zu Schienen verarbeitet wird [1]).

Ueber die Hibbard'sche Drehscheibe, welche für gewisse Betriebe einen Ersatz des Mischers bedeutet, macht Dr. H. Wedding ausführliche Bemerkungen und hebt die Wichtigkeit des Apparates besonders für den Flammofenprocefs hervor [2]).

Mittheilungen über die Führung der Flammöfen und Converterbetriebe in Deutschland und Oesterreich finden sich in dem schon angeführten Reisebericht wieder, den von Gejerstam erstattet hat. In demselben wird besonders über die Rückkohlung auf einzelnen Werken berichtet, sowie über die Mischerfrage [3]).

Das Scheibler'sche Verfahren im Thomasprocefs ist der Gegenstand eines Vortrages von E. Schrödter vor der Versammlung der Eisenhütte Düsseldorf gewesen. Darin sind die meisten Aussagen der in dem Hörder Strafprocefs vernommenen Sachverständigen enthalten und zusammengestellt [4]).

Ueber die Verfälschung von Thomasmehl durch Ersatz eines Gemenges von Rohphosphorit und Steinkohle wird in neuerer Zeit berichtet und vorsichtige Controle durch die Versuchsstationen empfohlen [5]).

Bezüglich des Martinirens ist auf nachstehende Mittheilungen speciell hinzuweisen.

Nach demselben [6]) hat der basische Procefs den sauren in Deutschland und Oesterreich fast verdrängt, nur in Steiermark wurde der letztere noch beobachtet, wesentlich zur Herstellung harter Stahlwaaren oder Formgufs in Anwendung stehend, obschon zu demselben auch Flammöfen mit basischem Herd benutzt wurden. Auf letzterem wird wesentlich Stahl bis zur Härte von Eisenbahnschienen hergestellt. Eine Mifseigenschaft ist dabei die Neigung zum Blasigwerden, weshalb vorwiegend steigend gegossen wird, bis zu 30 Blöcken gleichzeitig, welche direct zu Draht verwalzt werden. Durch Zusätze verhindert man das Blasigwerden thunlichst. Auffallend ist die relativ niedere Temperatur der bei der basischen Martinfrischerei erzielten Güsse, wodurch die Schalenbildung stark begünstigt wird und der Abbrand gröfser ausfällt.

---

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 250. — [2]) Ibid. 1894, S. 253. — [3]) Nach Jernkontorets Annaler in Stahl u. Eisen 1894, S. 298. — [4]) Stahl u. Eisen 1894, S. 1097. — [5]) Ibid. 1894, S. 231. — [6]) Nach Jernkontorets Annaler in Stahl u. Eisen 1894, S. 300.

Man arbeitet aber im Interesse der Entphosphorung auf eine nicht zu hohe Temperatur hin, weil alsdann die Wirkung des Kohlenstoffs auf die Phosphorsäure der Schlacke und die Rückphosphorung des Salzes nicht so leicht eintreten. Zur Flüssigerhaltung der Schlacken mufs die Temperatur aber doch ausreichen, weil alsdann wiederum die Entphosphorung verlangsamt oder ganz verhindert wird.

Im Ofenbau selbst war wenig Neues zu verzeichnen gewesen. Trotz der in einzelnen Fällen berücksichtigten freien Flammenentfaltung giebt man den Gas- und Luftcanälen im Allgemeinen eine stechende Richtung gegen den Herd und wendet gewölbte Decken an.

In Oesterreich benutzt man viel Magnesit, während in Deutschland mehr Dolomit verwendet wird, ersterer nur als Isolirschicht zwischen basischen und sauren Ofenpartien. Quarz kommt angeblich nicht mehr vor, dagegen sind in Schlesien Einrichtungen getroffen, um die Flammen in den verschiedenen Ofentheilen beliebig zu regeln und dadurch der übermäfsigen Abnutzung der Gewölbe etwas zu begegnen (Oefen von Schoenwälder).

Eine besondere Rücksicht nimmt die in Witkowitz und anderen Orten in Ausführung begriffene Combination des Bessemer- und Martinbetriebes in Anspruch. Man entphosphort daselbst in basisch zugestellten Martinöfen das in einer sauren Birne vorgeblasene, d. h. entsilicirte Rohmaterial.

Dieses Verfahren mufste an die Stelle des Thomasirens treten, weil nicht genügend phosphorhaltiges Eisen zur Stelle war, um das erstere fortzuführen. Zu dem Behufe sind fünf Martinöfen zu 20 t und drei Birnen vorhanden, welche das Eisen direct von den Hochöfen erhalten. Dasselbe soll 1 Proc. Silicium, 1,5 bis 2 Proc. Mangan, 0,5 Proc. Phosphor neben nur 0,02 Proc. Schwefel haben und verändert sich in den Birnen dahin, dafs nur Spuren von Silicium, 0,5 Proc. Mangan, 0,7 Proc. Phosphor und 1 Proc. Kohlenstoff sich darin finden.

Das flüssige Birnenproduct gelangt unmittelbar auf den Herd des Martinofens, woselbst es mit 2 bis 4 t Schrot auf 20 t Gesammteinsatz verarbeitet wird, wenn zwei Hochöfen im Gange sind. Bei nur einem Ofen besteht die Hälfte des Satzes aus vorgeblasenem Metall, die andere Hälfte aus Roheisen und Schrot. Der Kalkzusatz ist 6 bis 7 Proc., wenn nicht mehr Silicium da ist und die Charge dauert oft nur zwei bis drei Stunden.

Bei viel Zusatz dauert natürlich die Schmelzzeit länger und bis $8^1/_2$ Stunden.

Die Zusammensetzung des fertigen Metalles (zu Blechen und Röhrenstreifen vorzugsweise bestimmt) ist 0,1 bis 0,12 Kohlenstoff, 0,2 Mangan, nicht über 0,4 Phosphor und 0,02 Schwefel, kein Silicium.

Die Rückkohlung geschieht durch Spiegel- und Ferromangan, theils im Ofen, theils auch in der Pfanne, vor oder nach der Entschlackung, je nach den Ansprüchen. Zum Verdichten wird oft Aluminium verwendet, welches nach Giefsen eines Blockes und Beurtheilung dessen Qualität in den Coquillen oder auch im Gufstrichter zugesetzt wird und so kräftiger wirken soll, als in der Pfanne oder gar im Ofen.

Der Zusatz beträgt gewöhnlich nur 0,002 Proc., selten steigt man auf 0,017 bis 0,025 Proc. (Dr. Leo).

Bezüglich des Aluminiums als Zusatzmaterial zu Flufseisen macht derselbe Verfasser weitere, auf eigene Versuche sich gründende Mittheilungen [1]).

Eine ausführliche Arbeit über die Herstellung von Materialflufseisen in Schweden bringt Erik G. Odelstjerna-Filipstad in der Form eines Vortrages vor dem Meeting des American Instit. Min. Eng. zu Virginia Beach.

Der Procefs wurde nach der Rückkehr von der Pariser Ausstellung 1867 durch K. Styffe und L. Rinman mit Unterstützung des Jernkontors eingeführt und zu Munkfors in Wermeland die ersten Anlagen errichtet, denen bald die Werke zu Kilafors und Hellefors folgten, von denen besonders das erstgenannte von Bedeutung für die weitere Ausbildung des Processes geworden zu sein scheint.

Nach dem bekannten Lundin'schen Generator kamen verschiedene andere näher erläuterte und auch durch Zeichnungen verdeutlichte Generatorformen zur Verwendung, welche namentlich in Verbindung mit einem von Wiman construirten Condensator sich bewährten.

Die Oefen selbst werden der Regel nach für Chargen von 15 t erbaut, sollen aber die besten Resultate bei Sätzen von 10 t geben, wenn es sich um Werkzeugstahl erster Beschaffenheit und um Stahlgüsse handelt.

Es werden hergestellt:

1. weichstes Flufseisen mit 0,15 Proc. und weniger Kohlenstoff;
2. Werkzeugstahl mit 0,45 Proc. und mehr Kohlenstoff;
3. Stahlformgufs.

Bei der Herstellung von 1. ist auf möglichst schwefelfreies Eisen zu sehen, das auch möglichst rostfrei sein mufs. Dann ist die Temperatur genau zu halten, um sowohl Rothbruch als Siliciumreduction zu vermeiden.

---

[1]) Nach Jernkontorets Annaler 1893, S. 362; Stahl u. Eisen 1894, S. 395; s. a. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 344 ff.

Bei 2. ist auf thunlichst phosphorfreies Eisen zu sehen und erbläst man solches aus den reinsten Erzen mit der reinsten Holzkohle (am besten Fichten).

Für erstclassigen Stahl darf nicht mehr als 0,03 Proc. P vorhanden sein und mufs sehr vorsichtig gefeuert werden, da der Stahl nicht zu heifs werden darf.

Bei der letzten Fabrikation für 3. ist auf tieferen Herd und demnächst auf geeignete Beschaffenheit des Formmaterials zu sehen, worüber genauere Angaben gemacht werden [1]).

Interessant ist noch der Satz, dafs man in Schweden das Mangan im Stahlgufs und Werkzeugstahl als nothwendiges Uebel und im weichen Flufseisen als überflüssiges Uebel ansieht. Merkwürdig ist noch der Gufs von fertigen Panzerplatten, ohne spätere Bearbeitung.

W. Schmidhammer-Resicza veröffentlicht eine durch zahlreiche Zeichnungen (Skizzen) erläuterte ausführliche Studie über die Gas- und Luftzuführungen bei Martinöfen, die sich auf eigene und fremde praktische Erfahrungen gründet und sehr werthvolle Ergebnisse bietet [2]).

E. Meier-Friedenshütte unterzieht die von Schmidhammer über den Schoenwälder'schen Ofen [3]) gemachten Bemerkungen einer gewissen Kritik, indem er die Vorzüge und die wachsende Verbreitung des Ofens hervorhebt [4]).

Eine Einzelheit beim Gasofenbetriebe betrachtet Hjalmar Braune: Die Ventilconstructionen zur Zugumschaltung, welche ja bekanntlich von Anfang an stets Veranlassung zu Schwierigkeiten und Ausstellungen aller Art gegeben haben und wobei die verschiedensten Bauarten und Materialien nach und neben einander zur Verwendung gelangt sind [5]).

Das neue Stahlwerk zu Dowlais, welches aufser vier Hochöfen sechs Siemensöfen zu 25 t Fassung einschlofs, wird ausführlich beschrieben [6]).

Der Vortrag von H. H. Campbell (d. B. 1893, S. 310) wird in deutscher Bearbeitung wiedergegeben von F. T. [7]).

Eine bemerkenswerthe Broschüre ist hier noch zu erwähnen:

Ueber Details von Siemens-Martinöfen. Von Friedr. Toldt. Leipzig, Felix, 1893. Sonderabdruck aus dem Berg- und hüttenmännischen Jahrbuch für die k. k. Bergakademien etc. Dieselbe enthält namentlich bemerkenswerthe Mittheilungen über die Gasfeuerungstechnik im Allgemeinen.

---

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 697. — [2]) Ibid. 1894, S. 751. — [3]) D. Bericht 1893, S. 311. — [4]) Stahl u. Eisen 1894, S. 917. — [5]) Nach Jernkontorets Annaler in Stahl u. Eisen 1894, S. 1067. — [6]) Nach Revue universelle des Mines 1893, April—Mai; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 126. — [7]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 37.

Ueber Stahlgiefserei und ähnliche Betriebe verbreiten sich nachstehende Veröffentlichungen. Ueber Fortschritte in diesen Betrieben berichtet ein Vortrag von W. L. Gautt, den Ledebur auszüglich bearbeitet hat [1]).

Ausführlichere Angaben über Panzer und Geschütze aus Nickelstahl macht Wille [2]).

Geo Snelus behandelt den Procefs Walrand-Legenisel zur Herstellung von Stahlformgufs in besonderem Vortrag auf dem Frühjahrsmeeting des englischen Eisen- und Stahl-Instituts. Dieser Vortrag hat eine genaue deutsche Bearbeitung bezw. Uebersetzung gefunden [3]).

Eine längere Studie über den Manganstahl unter Zugrundelegung der Arbeiten Mukai's (Studien über chemisch-analytische und mikroskopische Untersuchungen des Manganstahls, Freiberg 1892) ist nach Howe bearbeitet worden [4]).

Bezüglich des Walzwerkbetriebes und der weiteren Vollendungsarbeiten von Eisen und Stahl ist auf demselben Wege weitergeschritten worden, doch sind auch einige ganz neue Methoden zur Ausbildung gekommen, deren Erfolge zum Theil bereits sicher stehen, zum Theil noch erwartet werden.

An der Spitze kann wohl mit Genugthuung die steigende betriebsgemäfse Ausbildung des Mannesmannverfahrens nach erfolgter Reform und Neuorganisation des Unternehmens genannt werden.

Zur Geschichte der Drahtwalzkunst macht Spannagel Mittheilungen, die sich besonders gegen einen Vortrag von Bedson in Darlington wenden, welcher das Drahtwalzwerk des Phoenix als eine belgische Erfindung bezeichnet, während Fehland in seinem Werke über Drahtfabrikation eine ganz andere Anordnung als belgisches Muster bezeichnet [5]).

In einem Vortrage in Chicago: Ueber das Drahtwalzen und seine Entwickelung in Amerika hat Fred. Daniels in Worcester, Mass., die modernen amerikanischen Anschauungen und Leistungen auf diesem Gebiete zur Kenntnifs gebracht und dabei ganz besonders die Walzwerke von Bedson, Comer u. A. besprochen, deren Einrichtung durch Abbildungen verdeutlicht wird [6]).

Eine hydraulische Scheere mit Differentialprefswerk von Wagner u. Co. in Dortmund arbeitet mit directer Betriebsweise und unter möglichster Einschränkung der Leitungswiderstände, wie sie durch Querschnitts- und Richtungswechsel im Wasserlauf entstehen können [7]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 160. — [2]) Nach Glaser's Annalen 1893, Nr. 387, S. 41 bis 48; Berg- und hüttenm. Ztg. 1894, S. 127. — [3]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 286. — [4]) Revue universelle 1894, p. 314; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1884, S. 402. — [5]) Stahl u. Eisen 1894, S. 177. — [6]) Ibid. 1894, S. 154. — [7]) Ibid. 1894, 207.

Ein neues Schrägwalzverfahren von Rösky-Frankfurt a. M. soll dem Mannesmann'schen überlegen sein [1]).

Die Blech- und Plattenwalzwerke der Stahlwerke in Longwy beschreibt Gerh. Lavergue unter Mittheilung von Constructionen [2]).

Ein neuer Gashammer von Bauki-Czonka wird neuerdings sehr besprochen [3]).

Der erste öffentliche Versuch in der Herstellung schweifsloser Ketten nach dem System von Klatte fand am 5. Mai auf der Germaniahütte bei Neuwied statt, der als gelungen bezeichnet wird [4]).

Sandberg's Normalschienenprofile, die zuerst 1878 veröffentlicht worden waren und 1880 grofse Verbesserungen erfahren hatten, sind neuerdings auf Grund grofser Erfahrungen von ihrem Urheber durchgesehen und aufs Neue verbessert worden. Der Steg ist dünn, dagegen Kopf und Fufs breiter geworden, Aenderungen, welche nur durch die heutige Walztechnik möglich geworden sind, die gelernt hat, solche Querschnittscontraste zu überwinden [5]).

Ueber Fabrikation und Anwendung von Wellblech macht O. Vogel in Düsseldorf Angaben und bespricht besonders die verschiedenen älteren und neueren Apparate, namentlich die Wellblechpressen und die Wellblechwalzwerke unter Hinweis auf zahlreiche Illustrationen [6]).

Ueber die Herstellung von Panzerplatten mit besonderer Berücksichtigung der Witkowitzer Anlage hat sich F. Kupelwieser in einer Vereinsversammlung ausführlich geäufsert.

Die aus grofsen Martinöfen nach dem Nickelzusatz in der Pfanne gegossenen Blöcke werden nach vollständigem Erstarren in die Wärmöfen gebracht und gelangen von da zur Presse, die mit 2000 t Druck arbeitet und in drei bis vier Hitzen die Blöcke auf die halbe Dicke herunterarbeitet, d. h. ca. 400 mm, was noch weiter getrieben werden könnte, wenn noch gröfserer Druck vorhanden wäre (Krupp 5000 t und Betlehem 14000 t).

Die Blöcke beschopft und mit abgesetztem Schmiedezapfen gehen nun zum Walzwerk, worin sie in einer Hitze bis auf die verlangte Dicke herabgewalzt werden (200 bis 270 bis 305 mm). Der Glühofen ist nach dem System Pietzka eingerichtet und kann der Herd um 90° gedreht werden, wenn (mittelst hydraulischer Vorrichtung) entladen werden soll.

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 36; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 227. — [2]) Nach d. Revue industrielle 1893, S. 373; Stahl u. Eisen 1894, S. 397. — [3]) Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1894, Nr. 19; Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 405. — [4]) Stahl u. Eisen 1894, S. 457. — [5]) Ibid. 1894, S. 485. — [6]) Ibid 1895, 538.

Bemerkenswerth ist die Höhe des Abfalles, da 100 kg Ingots etwa 40 kg fertige Platten geben und 100 kg Einsatz 92 kg Ingots entsprechen [1]).

Ueber die Herstellung spiralgeschweifster Röhren machte Ehrhardt ausführliche Mittheilungen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zu Düsseldorf am 15. Juli, womit auch eine Besichtigung der Werke verbunden war [2]).

O. Klatte in Neuwied bespricht in derselben Versammlung das von ihm erfundene neue Walzverfahren zur Herstellung ungeschweifster Ketten, wobei auch der früheren Versuche in gleicher Richtung und auf demselben Gebiete gedacht wird (s. S. 362). Eine grofse Anzahl von Abbildungen erläutert den Vortrag [3]).

Auf dem Hasper Eisen- und Stahlwerk ist neuerdings eine von W. Haenel ersonnene Einrichtung zum Giefsen kleiner Flufseisenblöcke in Anwendung gekommen, welche das Auswalzen von Knüppeln für Drahtfabrikation unnöthig macht und befriedigende technische Erfolge ergeben haben soll [4]).

Das neuerdings in sehr verschiedenem Mafse angewandte Schmieden mit hydraulischem Druck, was der Dampfhammerpraxis eine stets wachsende Concurrenz machte, behandelte unter Hinweis auf zahlreiche illustrirte Beispiele Ralph Hart Twedell in einem Vortrage vor dem Institut der britischen Civil-Ingenieure vom 20. Februar 1894 [5]).

Zwei neue Schmiedepressen bespricht R. M. D., eine nordamerikanische von Morgan-Worcester, Mass., und eine deutsche von Max Hasse u. Co. in Berlin [6]).

Metallurgie des Aluminiums.

Die Herstellung dieses Leichtmetalls, das in grofsen Mengen im Eisenhüttenwesen Verwendung findet, geschieht jetzt vorwiegend nach dem Verfahren von Héroult [7]), obschon auch manche andere Methoden fortdauernd in Vorschlag gebracht werden.

Ueber den jetzigen Stand der Aluminiumindustrie werden ausführlichere Angaben gemacht [8]).

Einige neuere und bewährtere elektrolytische Methoden der Aluminiumdarstellung werden besprochen [9]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1894, S. 552. — [2]) Ibid. 1894, S. 654. — [3]) Ibid. 1894, S. 660. — [4]) Ibid. 1894, S. 846. — [5]) Ibid. 1894, S. 900. — [6]) Nach Iron Age, 1. Nov. 1894 u. Glaser's Annalen, 15. Nov. 1894; Stahl u. Eisen 1894, S. 1071. — [7]) Jahrb. 2, 304. — [8]) Nach der Chem.-Ztg. 1893; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 78. — [9]) Dingl. Journ. 289, 129; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 61.

Metallurgie des Antimons und Arsens.

Diese beiden als Begleiter anderer Metalle, seltener selbstständig auftretenden Elemente gaben zu folgenden Arbeiten Veranlassung:

Die Arsengewinnung in England aus Arsenkies mit etwa 12,5 bis 14 Proc. Arsen wird beschrieben[1]).

Metallurgie des Bleies
(einschliefslich der Werkbleientsilberung).

Der Bleihüttenbetrieb war im Vorjahre nicht ohne befriedigende Ergebnisse, gab aber zu erheblichen Veröffentlichungen keine Veranlassung. Nach Productionsübersichten und Bleimarktverhältnissen (1892) werden nach Emmens in der Mineral Industry einzelne Mittheilungen über die Verarbeitung zinkhaltiger Bleierze gemacht und alle vorgeschlagenen Methoden besprochen[2]).

Die Bleigewinnung zu Bleyberg und Kreuth in Kärnthen beschreibt J. Farbaky-Schemnitz[3]).

Die Fortschritte in der Behandlung silberhaltiger Bleierze behandelt H. O. Hofman[4]) in dem letzten Bande der Mineral Industry.

Ueber neuere Schmelzhütten in Peru wird nach A. L. Pearse kurz berichtet[5]).

G. Lunge macht einige Mittheilungen über die Betriebe der Globe Smelting and Refining Co. zu Denver, dann über die der Boston and Colorado Smelt. Co. zu Argo (wobei besonders auf die mechanischen Röstöfen von Rob. Pearce hingewiesen wird), endlich über den Betrieb der Chicago and Aurora Co. zu Aurora, Ill.[6]).

Die Verarbeitung der berüchtigten zinkischen Erze zu Brockenhill, N.-S.-Wales, wird auf Grund der neuesten Versuchsarbeiten und Betriebsergebnisse von Howell besprochen. Man trennt anscheinend den Erzvorrath durch Aufbereitung in einem bleireicheren (Schmelzerze) und einem zinkreicheren Theil (einstweilen als Abgänge zur Seite gelegt), und verarbeitet jenen unter Zusatz der dort vorkommenden und getrennt geförderten Dürrerze. Die

---

[1]) Nach Glückauf in Berg u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 290. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 53. — [3]) Ibid. S. 33. — [4]) Ibid. 1894, S. 54. — [5]) Ibid. 1894, S. 92. — [6]) Stahl u. Eisen 1894, S. 212; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 309.

Ergebnisse sind haushälterisch sehr vortheilhaft und man kann die Zinkgewinnung aus den Abfällen auf günstigere Zeiten verschieben [1]).

Andere Vorschläge zur Verarbeitung der Brockenhillerze hat Greenway gemacht, um bei einzelnen Gesellschaften rasch zu einem lohnenden Resultate überhaupt zu kommen. Die 30 bis 35 Proc. Blei, 18 bis 25 Proc. Zink, 10 Proc. Eisen, 10 Proc. Gangart und 00,7 bis 0,11 Proc. Silber enthaltenden Erze werden zunächst zerkleinert, dann im Fortschaufelungsofen ohne Sintern geröstet und mit passenden Zuschlägen verschmolzen, wobei Schlacken mit 24 Proc. SiO_2, 36 Proc. Eisen- und Manganoxydul, 16 Proc. Zinkoxyd und 16 Proc. Kalk sich bilden sollen [2]).

Der Steinfall beträgt dabei kaum 2 Proc.

Ein bei einer dortigen Gesellschaft in Betrieb stehender Wassermantelofen wird beschrieben [3]).

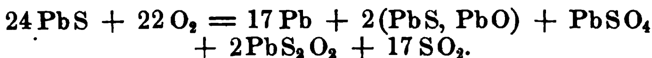
Der Roeßler-Edelmann'sche Verzinkungsproceß, der vor zwei Jahren in Hoboken bei Antwerpen eingeführt worden ist, und der Zeit, Arbeit und Material spart, soll günstige Resultate liefern [4]).

Die hygienischen Einrichtungen der königl. Friedrichshütte bei Tarnowitz-Oberschlesien gaben zur ausführlichen Beschreibung und Zusammenstellung von Saeger Veranlassung, in welcher auch auf die Hüttenprocesse selbst genau eingegangen ist, um die Quellen der schädlichen Einflüsse genau kennzeichnen zu können [5]).

Die neuerdings wieder in Aufnahme gekommenen Berg- und Hüttenwerke zu Laurion und an anderen Orten Griechenlands werden ausführlich nach officiellen Angaben dargestellt und beschrieben [6]).

Die Theorie des Bleiflammofenprocesses behandelt Hannay, wobei er die Umsetzung anders aufstellt, als bisher nach Plattner's Vorbild geschehen.

Beim Rösten findet folgender Vorgang statt:



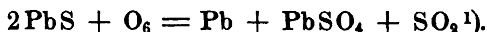
$$24\,PbS + 22\,O_2 = 17\,Pb + 2(PbS, PbO) + PbSO_4 + 2\,PbS_2O_2 + 17\,SO_2.$$

Die Verbindung PbS_2O_2 bildet den Bleirauch.

---

1) Nach Eng. and Min. Journ. 1893 in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 93. — 2) Ibid. 1894, S. 106. — 3) Ibid. 1894, S. 107. — 4) Ibid. 1894, S. 109. — 5) Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1893, S. 267 bis 294. Auszüglich Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 299. — 6) Nach L'industrie minérale en Grèce. Rapport pour l'exposition de Chicago. Athènes 1893. Auszüglich u. A. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 302.

Leitet man Luft durch geschmolzenen Bleiglanz, so entsteht nachstehende Reaction:



$$2PbS + O_6 = Pb + PbSO_4 + SO_2$$ [1].

Die Vertheilung des Silbers in den Werkbleibarren und die verschiedenen Methoden der Probenahme von solchen behandelt ausführlich R. Rosenlecher-Muldenhütte, unter Anführung zahlreicher Versuchsergebnisse[2].

Ueber neuere amerikanische Röstöfen (auch zu anderen Erzen verwendbar) wird berichtet[3].

Zur Bestimmung des Wismuthgehaltes in der Bleiglätte und anderen Producten des Treibofens giebt W. Heintorf-Andreasberg verschiedene Notizen[4].

Neueres aus dem amerikanischen Metallhüttenwesen bringt Douglas, welches sich auf Blei, Kupfer, Gold und Silber, Nickel, Zink etc. bezieht, aber ein- für allemal nur an dieser Stelle erwähnt wird[5].

Ueber Trennung von Bleistein und Schlacke im Flammofen auf Hütten in Colorado und andere metallurgische Verbesserungen berichtet Kroupa[6])

Das königl. ungarische gewerkschaftliche Bleiberg- und Hüttenwerk Radna in Siebenbürgen wird kurz besprochen[7].

J. Hewell und E. A. Ashcroft[8] haben zu Brockenhill (N.-S.-Wales) Versuche zur Dampferzeugung durch die heifsflüssige Schlacke von Blei- und Silberschmelzöfen gemacht und die dabei gewonnenen Erfahrungen, sowie die getroffenen Einrichtungen beschrieben.

Von Ehrenwerth[9] berichtet über die selbst gesehene Bleierzverhüttung der Omaha Grant Smelting and Refining Co. zu Denver, Col.

Metallurgie des Goldes.

Die Erweiterung der Goldgewinnung steht augenblicklich überall im Vordergrunde des Interesses, ebenso die Verbesserung der Methoden zur Extraction etc.

---

[1]) Chemical News 1894, S. 53, 136; Chem.-Ztg. 1894; Rep. Nr. 12. — [2]) Berg- und hüttenm. Ztg. 1849, S. 333. — [3]) Nach Eng. and Min. Journ. 1894 u. anderen Quellen; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 338. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 351. — [5]) Transactions amer. Instit. Min. Eng. 1894; Berg. u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 321 bis 423. — [6]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 438. — [7]) Berg. u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 449. — [8]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 597; nach Eng. and Min. Journ. 1894, 58, 56. — [9]) Oesterreich: Officieller Bericht über Chicago, S. 303.

Schmeifser berechnet für ein von ihm untersuchtes Terrain in Transvaal den dortigen Goldvorrath noch auf 18529,44 kg bei 800 m, auf 31048,8 kg bei 1200 m Teufe[1]).

Mittheilungen über die neuesten Fortschritte bei den Extractionsprocessen, sowohl der Chloration als auch dem Cyanidprocefs werden nach dem letzten Bande der Rothwell'schen Mineralindustrie gemacht[2]).

Den Goldvorrath Rufslands behandelt R. Helmhacker-Prag[3]).

J. B. Hannay will nach mehrjährigen Studien und Versuchen einen Extractionsprocefs von allgemeinster Anwendbarkeit auf alle die verschiedenen Goldvorkommen aufgefunden haben, den er deshalb „allgemeinen Goldextractionsprocefs" genannt hat. Derselbe besteht anscheinend aus einem mittelst Elektrolyse unter Anwendung von Cyankalium verbundenen Amalgamationsverfahren und soll gute Resultate gegeben haben, als Posten bis zu 10 t versuchsweise verarbeitet wurden[4]).

Die Goldgewinnungsmethoden behandelt Schnabel und bespricht den Cyanidprocefs, die Chloration, Amalgamation, sowie die Scheidung[5]).

Die Goldextractionsmethoden am Witwatersrand und die Rand Central Ore Reduction Co. werden ausführlich besprochen[6]).

Desgleichen wird der neueste Aufschwung der Goldproduction am Witwatersrand mitgetheilt[7]).

Dr. Albano Brand behandelt in einer Abhandlung die neueren Verfahren der Goldgewinnung, vorläufig nur

1. Das McArthur Forrest-Verfahren unter Besprechung aller darüber bekannten Einzelheiten[8]).

Unter der Ueberschrift: Neue Aera des Witwatersrand liefert W. H. Virgoe einen wichtigen Beitrag zur Beurtheilung des Cyanidprocesses. Es sind folgende Sätze ermittelt:

1. Das Material darf nicht zu reich sein, da sonst eine zu starke Cyanidlösung angewandt werden mufs und bei zu reichen Rückständen der Cyankaliumverlust unverhältnifsmäfsig hoch ist.

2. Das Gold mufs sich in fein vertheiltem Zustande im Erz und in den concentrirten Schliegen befinden, da Cyankalium gröbere Goldkörner nur sehr schwer auflöst.

---

1) Nach dem Reichsanzeiger in Berg- und hüttenm. Ztg. 1894, S. 87, 210, 293. — 2) Ibid. 1894, S. 52. — 3) Ibid. 1894, S. 290. — 4) Nach Industr. and Iron, Nr. 1071 in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 61. — 5) Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1894, S. 47. — 6) Nach der Berliner Südafrikanischen Wochenschrift 1893, Nr. 49 bis 51; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 62, 262. — 7) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 256, 261. — 8) Ibid. 1894, S. 73, 381, 389.

3. Das Material mufs frei von solchen Bestandtheilen sein, welche Cyankalium absorbiren, wie z. B. kupferhaltige Mineralien, die leicht zersetzbaren Oxydationsproducte der Kiese, als wie Eisensulfat u. s. w.

4. Das Material mufs die zur Laugearbeit geeignete Korngröfse haben [1]).

Die Behandlung der Goldsulfide vom Chlorations- und Bromationsprocefs wird von Langguth beschrieben [2]).

Ueber das specifische Gewicht des Goldes in Goldsilberlegirungen berichtet H. Louis-Singapore (Straits Settlements) [3]).

An gröfseren Schriften sind anzuführen:

Ueber Vorkommen und Gewinnung der nutzbaren Mineralien in der südafrikanischen Republik (Transvaal) unter besonderer Berücksichtigung des Goldbergbaues. Bericht über eine im Auftrage des königl. preufs. Ministers für Handel und Gewerbe nach Südafrika unternommenen Reise von Bergrath Schmeifser. Mit 19 Karten und Tafeln. Berlin, Geographische Verlagsbuchhandlung, Dietrich Reimer, 1894.

Diese XII und 147 Seiten gr. 8⁰ umfassende Schrift bildet unstreitig die wichtigste der über das durch seine Goldfunde rasch allgemein bekannt gewordene Gebiet der südafrikanischen Republik veröffentlichten Berichte und Besprechungen.

Sie wurde veranlafst durch eine officiell angeordnete viermonatliche (mit Ausschlufs der Hin- und Rückreise) Bereisung aller in Betracht kommender Gebiete, zunächst, um für die bevorstehenden Berliner Verhandlungen in der Währungsfrage eine auf wirklich sachgemäfser Grundlage sich aufbauende Beurtheilung des Goldvorrathes jenes Gebietes zu erlangen, dann aber auch, um hinsichtlich des deutschen Industriemarktes etc. die Aufnahmefähigkeit des Landes für deutsche Exporte zu untersuchen.

Der Beauftragte hat sich der Aufgabe mit der gröfsten Sorgfalt und dem angestrengtesten Fleifs unterzogen und ein vollkommenes Bild aller in Betracht kommenden Verhältnisse geliefert.

Es besteht die Absicht, im Laufe von 1895 eine neue Auflage herauszugeben, welche aufser neuem afrikanischen Material auch andere vereinzelte Veröffentlichungen des Verfassers zusammenfassen und enthalten soll.

Die letzteren sind, nach persönlicher Mittheilung des Verfassers (z. Z. Bergrevierbeamter in Aachen):

Mittheilungen über die Ausfuhr deutscher Waaren nach Südafrika [4]).

[1]) Eng. and Min. Journ. 1894, Nr. 23; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 245. — [2]) Transactions Americ. Inst. of Min. Engineers 1894; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 251. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 395. — [4]) Wochenschrift-Export 16, 18 bis 21.

Der Goldbergbau in der südafrikanischen Republik Transvaal und seine Bedeutung für die deutsche Maschinenindustrie [1]).

Die Nachhaltigkeit des Goldbergbaues in der südafrikanischen Republik [2]).

Reisebeobachtungen in Südafrika [3]).

Andere Veröffentlichungen sind:

Theod. Rennert: Diamonds a Gold in South-Africa. London, Stanford, J. G. Juta and Co. Capetown etc. mit 32 Illustrationen. 8°.

W. R. Feldmann. Notes on the Gold extraction by Cyanide of Potassium, as carried out on the Witwaters rand Goldfields. Johannesburg Transvaal. Argus printing and publishing Co. 16 p. illustr. 1894 [4]).

Metallurgie des Kupfers.

Das im vorhergehenden Jahre über dieses Metall Berichtete kann wesentlich auch für dieses Jahr gelten.

Die elektrolytische Gewinnung des Metalles, besser: die elektrolytische Raffination des Schwarzkupfers hat sich mehr und mehr befestigt und grofse Mengen sehr reinen Elektrolytkupfers gelangen auf den Markt. Die Anwendung der Elektrolyse zur directen Verarbeitung von Erz und Stein ist dagegen, trotz wiederholter und erst neuerdings vorgenommener Versuche mit den zuletzt vorgeschlagenen Methoden noch zu keinem Ziele gelangt.

J. Farbaky beschreibt den Betrieb der staatlichen Kupferhütte zu Brixlegg (Tyrol), sowie der gesellschaftlichen Kupferhütte zu Bischofshofen (Salzburg), endlich den Hüttenbetrieb zu Zalatna [5]).

Das als pyritic Smelting gekennzeichnete Schmelzverfahren (dieser Bericht 1893, S. 325) für kiesige Erze, welches namentlich auch als Ansammlungsverfahren für gold- und silberhaltige strengflüssige Erze, sogenannte Dürrerze, bestimmt ist, eine gewisse Rolle zu spielen, wird nach der Originalpatentschrift des Erfinders Dr. W. L. Austin von B. Knub verschiedentlich besprochen und kritisirt [6]).

C. A. Hering bespricht den Procefs aufs Neue gegen Dürre, Kosmann u. A. [7]).

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 38, 422, 449. — [2]) Reichsanzeiger vom 30. Febr. 1894, Nr. 44, 1. Beilage. — [3]) Südafrikanische Wochenschrift, Berlin. — [4]) Angezeigt Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 294. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 39, 183. — [6]) Ibid. 1894, S. 42, 217. — [7]) Ibid. 1894, S. 259.

Die Ausführung der elektrolytischen Kupfergewinnung, sowie die Methoden von Tofehrn u. A. werden kritisch besprochen [1]).

Das Elmoreverfahren, wie es in Schladern ausgeübt wird, findet ausführliche Besprechung durch Atmer [2]).

Die Verarbeitung armer kupferhaltiger Schiefer mittelst Verwitterungsprocesse bespricht Dr. W. Stahl in Niederfischbach [3]).

Die Arbeiten von Lunge und Schelle über die Kupferdarstellung aus gerösteten Kiesen [4]) werden nochmals besprochen [5]).

Zwei Schachtofenconstructionen zum Kupfererzschmelzen:

Der Engelbach-Bretherson'sche Ofen zu Leadville, Col.

Der abgeänderte Wasser- und Luftmantelofen von Walker zu Globe, Ariz., werden beschrieben und abgebildet [6]).

Das Vorkommen des Kupfers in Rufsland wird neuerdings nochmals von R. Helmhacker-Prag behandelt [7]).

Ueber die ergebnifslos gebliebene elektrolytische Behandlung von Kupferbleisteinen auf der Stolberger Bleihütte Münsterbusch berichtet nochmals Cohen [8]).

Eine von der Firma Hupertz u. Harkort-Düren hergestellte hochzinkhaltige Kupferlegirung Duranametall wird in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften besprochen von Dürre und von Knorre [9]).

Das Balánbányaer Kupferwerk in Siebenbürgen wird beschrieben [10]).

Die elektrolytische Kupfergewinnung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika bespricht C. A. Hering-Dresden und schildert den Umfang derselben und einzelne Methoden [11]).

Derselbe bespricht an anderer Stelle die Zukunft des Kupfers und die Kupferwerke der Vereinigten Staaten von Nordamerika [12]).

Ein neues Verfahren für die elektrolytische Kupferabscheidung mit Anwendung schwebender Stromleiter wird von W. Wendelin angegeben [13]).

v. Ehrenwert bespricht den Betrieb einer Reihe von Kupferwerken in den Vereinigten Staaten zum Theil nach eigener Besichtigung [14]).

---

1) Nach Industriebl. 1893 in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 61. — 2) Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1894, S. 79. — 3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 65. — 4) D. Ber. 1893, S. 322. — 5) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 76. — 6) Nach Engin. and Min. Journ. in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 100 u. 101. — 7) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 241. — 8) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, S. 50. — 9) Dingler's Journ. 293, 18; Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 238; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 189 u. 337. — 10) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 399. — 11) Ibid. 1894, S. 431. — 12) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 623. — 13) Ibid. 1894, S. 197. — 14) Oesterr. officieller Bericht über Chicago, S. 313.

Metallurgie des Nickels.

Eine allgemeine Besprechung der Nickelindustrie giebt Otto Vogel nach Professor Vogt's Aufsatz: Den canadiske Nikkelindustri; Bessemering af Nikkelsten; utsigterne for den norske Nikkelindustri. Separat Aftryk af Nyt Magazin for Naturwidenskaberne, Kristiania [1]).

Die Nickelerze Canadas, auf die in erster Reihe Rücksicht genommen wird, unterliegen auf den amerikanischen Werken folgenden Operationen:

1. Rösten in freien Haufen.
2. Schmelzen im Wassermantelofen auf Nickelstein mit 15 bis 16 Proc. Nickel und 15 Proc. Kupfer.
3. Verblasen des Nickelsteins im Converter zu Bessemerstein von 35 bis 45 Proc. Nickel und nahezu ebensoviel Kupfer.
4. Rösten im Flammofen zur Entfernung der Hauptmenge des Schwefels.
5. Chlorirendes Rösten und Extraction des Kupferchlorids.
6. Einschmelzen des Extractionsrückstandes mit einem Kieszusatz im Flammofen zur Eisenverschlackung.
7. Wiederholtes Mahlen und Rösten des erhaltenen Nickelsteins.
8. Reduction des erhaltenen Nickeloxyds zu Metall.

Sehr interessant sind die Bemerkungen über das Verblasen des Nickelsteins im Converter, welche Vogt nach den Ergebnissen der Roraashütte macht.

Ein Kupferstein mit kaum $^1/_2$ Proc. Nickel und Kobalt, 37 Proc. Kupfer, 34 Proc. Eisen und 25 Proc. Schwefel (aufserdem Spuren von Blei und Zink) ergab beim Verblasen ein Zwischenproduct (Weifsmetall) mit fast 78 Proc. Kupfer, 1 Proc. Eisen und $20^1/_2$ Proc. Schwefel.

Das Endproduct (Schwarzkupfer) enthielt 99 bis 99,3 Proc. Kupfer, 0,039 Proc. Eisen und 0,049 Proc. Nickel und Kobalt. Demnach steht positiv fest, dafs jeder Kupferstein sich durch Convertiren in sehr reines Schwarzkupfer überführen läfst.

Für Nickelkupfersteine folgert Vogt ebenfalls die Möglichkeit der Erzielung eines nahezu eisenfreien Nickelkupfers und führt u. A. Analysen der Producte der Canadian Copper Co. an, welche aus einem Stein mit 36 bis 45 Proc. Nickel, 41 bis 42 Proc. Kupfer und 1 bis 3 Proc. Eisen neben 10 bis 20 Proc. Schwefel ein Metall herstellt, das 45 Proc. Nickel, 50 Proc. Kupfer, nicht ganz

---

1) Stahl u. Eisen 1894, S. 23 (s. a. Wedding in derselben Nummer.)

4 Proc. Eisen neben nur 0,151 Proc. Schwefel und 1,2 Proc. Silicium aufweist.

Das Bessemern von Nickelstein und das von Kupferstein zeigen insofern einen Unterschied, als man nur im letzteren Falle ein fast eisen- und schwefelfreies Endproduct erhält, während das Endproduct des Nickelsteinverbessemerns immer noch 7 Proc. Schwefel und über 1 Proc. Eisen enthält, die zugehörige Schlacke dagegen bis $2^1/_2$ Proc. Nickel aufweist.

Manhés, der Erfinder des Kupferbessemerns, erzeugt aus dem Nickelstein, der durch Verschmelzen von Garnierit mit Gyps oder Sodarückständen erzeugt wird, unmittelbar Rohnickel von 90 bis 92 Proc. Nickel, $2^3/_4$ Proc. Eisen und über 7 Proc. Schwefel.

Norwegische Nickelerze (von Tyristrandensgrube) ergaben ein Rohmetall von rund nahe 72 Proc. Nickel, 18 bis 19 Proc. Kupfer, 2 Proc. Eisen und $7^1/_2$ Proc. Schwefel.

Bemerkungen über den steigenden Metallgehalt der Converterschlacken, sowie über einzelne Betriebseinzelheiten und -ergebnisse beschliefsen die interessante Arbeit, welche wegen des steigenden Bedarfes an Nickel von besonderer Wichtigkeit ist [1]).

Mittheilungen über Nickeldarstellung werden nach dem letzten Bande der Mineral Industry erwähnt und besprochen [2]).

Ueber die Herstellung des Nickels auf elektrolytischem Wege wird im Anschlufs an die früher mitgetheilte Vogel'sche Arbeit mitgetheilt, dafs nach Angaben von J. H. L. Vogt Versuche von G. Thesen es wahrscheinlich machen, möglichst eisenfreien Nickelstein auf Reinnickel verarbeiten zu können. Derselbe soll in Anodenform gegossen und in Kupfersulfatbädern elektrolysirt werden, wobei zuerst reines Kupfer fällt und Nickel in Lösung geht [3]).

Geschichtliches über Nickel veröffentlicht Dr. W. L. Austin zu Denver, Col., in einem dort gehaltenen Vortrage, den Stapff zum Theil später im Einzelnen kritisirt [4]).

Die chlorirende Röstung armer Nickelerze bildet den Gegenstand einer auf eigenen Erfahrungen sich gründenden Arbeit von A. W. Stahl zu Niederfischbach [5]).

---

1) Vergl. a. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 93. — 2) Ibid. 1894, S. 51. — 3) Nach Chem.-Ztg. 1894, S. 351; auszüglich Stahl u. Eisen 1894, S. 368. — 4) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 69, 106. — 5) Ibid. 1894, S. 105.

Metallurgie der Platinmetalle.

Die Literatur bringt diesbezüglich nur eine Mittheilung: R. Helmhacker-Prag, die Platinproduction Rufslands [1]).

Metallurgie des Quecksilbers.

Die Quecksilbergewinnung in Idria in Friaul bespricht kurz und übersichtlich J. Farbaky-Schemnitz [2]).

Janda bespricht und beschreibt die Verhüttung der Zinnobererze zu Idria [3]).

Metallurgie des Silbers.

Die Darstellung des Silbers hat wenig Neuerungen erfahren, da ja die Entwerthung desselben geblieben bezw. sogar weiter vorgeschritten ist und viele Werke, besonders in Colorado und anderen nordamerikanischen Bezirken, ihren Betrieb eingestellt haben. Die Entwickelung der Edelmetallproduction in den deutschen Werken ist aus einer Nachweisung zu erkennen, welche die Metallproduction Deutschlands 1872 bis 1891 einschliefst [4]).

Für die Silberfrage von Interesse ist ein Bericht von Hauchecorne an die deutsche Silbercommission über die gegenwärtige Lage der Edelmetallgewinnung auf der Erde, wonach sie in den Jahren 1850 bis 1860 durchschnittlich 202000 kg Gold und 900000 kg Silber betrug, 1892 aber 196814 kg Gold und 4708815 kg Silber! [5]).

J. Asbeck-Mechernich beschreibt die Extraction silberhaltiger Aufbereitungsabgänge mittelst des Russel-Processes zu Sala in Schweden. Die Abgänge, hauptsächlich durch das isolirte Vorkommen von Schwefelsilber neben dem Bleiglanz silberreicher geworden, werden mit der sogenannten Extrasolution Russel's bei 35 bis 45° C. behandelt; 15 g Natriumhyposulfit und 3 g Kupfersulfat in 1 Liter.

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 157. — [2]) Ibid. 1894, S. 32. — [3]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 267. — [4]) Nach den Vierteljahrsheften zur Statistik des Deutschen Reiches in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 255. — [5]) Nach der Originalschrift auszüglich Nat. Ztg. 1894, Nr. 250 und Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 209.

Die abgezogene Lauge (die Endschaft des Verfahrens wird durch Proben festgestellt) wird in Fällgefäfsen mit Schwefelnatrium behandelt, die Schlämme in Filterpressen gesammelt, das gewonnene Product mit bleiischen Vorschlägen etc. zu Reichblei mit 2 bis 4 Proc. Silber verschmolzen und dieses abgetrieben. Der fallende Kupferstein mit 20 Proc. Kupfer und 15 Proc. Blei wird verkauft, die Schlacke theilweise wieder in das Schmelzen zurückgegeben [1]).

Ein alter bolivianischer Silbererzschmelzofen wird von R. Peele jr. beschrieben [2]).

Die letzten Verbesserungen des Stetefeldt'schen Röstofens werden besprochen [3]).

Metallurgie des Zinks.

Das Zinkhüttenwesen war im Vorjahre durch ungünstige Marktverhältnisse in keiner guten Lage und arbeitete mit sehr wenig Nutzen. Unter die Neuerungen und Versuche auf dem Gebiete der Zinkdarstellung gehören vor Allem die wiederholten Bemühungen, Zink elektrolytisch zu gewinnen, zu welchem Zweck eine ganze Reihe von Gründungen angeblich gemacht worden sind, über deren Resultate jedoch wenig bekannt geworden ist.

Die Zinkgewinnung in Dortmund und Oberhausen (der Stolberger und Altenberger Gesellschaften) wird ausführlich beschrieben [4]).

Die Zinkgewinnung durch Elektrolyse, soweit sie durch bestimmte Vorschläge und Methoden vertreten ist, wird unter Kritik der betreffenden Patente etc. besprochen [5]).

Dr. W. Stahl bespricht die verschiedenen Methoden, nach welchen zinkhaltige Kiesabbrände durch chlorirende Röstung verarbeitet werden könnten.

Bei Versuchen mit zinkarmen Kiesabbränden gelang es durch doppelte chlorirende Röstung Extractionslaugen zu erhalten, welche den gröfseren Theil des Metalles gelöst enthielten, während immerhin noch über 1/4 desselben in dem Extractionsrückstande verblieb. Eine Fällung mit Kalkmilch ergab einen Niederschlag mit über 40 Proc. Gyps, über 20 Proc. Kalk- und Magnesiaüberschufs und etwa 30 Proc. Zinkoxyd.

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 13. — [2]) The School of Mines Quarterly 15, Nr. 1; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 308. — [3]) Nach Transactions Americ. Inst. of Min. Eng. 1894 in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 177. — [4]) Revue universelle des Mines, Jan. 1894, p. 38; auszüglich Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 318. — [5]) Nach Industr.-Bl. 1893; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 61.

Versuche, an Stelle des Kalkes Magnesia zu verwenden, wurden ihrem Ausfall nach noch nicht bekannt, wogegen Abfallsoda Niederschläge mit mehr als 80 Proc. Zinkcarbonat ergab.

Die finanzielle Seite des Verfahrens bot keinen günstigen Anblick und elektrolytische Methoden sind noch nicht versucht worden.

Als sonstige Verwerthungsmethoden ist die Chlorzinkdarstellung als nicht vortheilhaft auszuschliefsen, während die Herstellung von Farbstoffen, Zinkweifs, Lithopon u. a. möglich erscheint [1]).

J. Farbaky-Schemnitz beschreibt die Zinkhütte zu Cilli in Niedersteyermark.

Die Zinkgewinnung der Bertha Zinc and Mineral Co. in Pulaski, Virginien, erfährt eine ausführliche Besprechung durch Moxham [2]).

Neuere Methoden zur Unschädlichmachung der Blenderöstgase, besonders eine von Dr. Kosmann, werden kritisirt und besprochen [3]).

Die Verbindungsform des in den abgerösteten Zinkblenden enthaltenen Schwefels bespricht E. Jensch [4]).

Ueber ein patentirtes Verfahren von Brackelsberg zur Gewinnung von Zink und die dazu construirte Einrichtung wird berichtet [5]).

Borchers kritisirt das von Choate in Vorschlag gebrachte Verfahren der Verarbeitung armer Zinkerze durch Reduction und Verbrennung (zu ZnO) und der Benutzung des gewonnenen Oxyds zur Neutralhaltung elektrolytischer Zinklösungen [6]).

Metallurgie des Zinns.

Noch weniger wie in der des Zinks, ist in der Metallurgie des Zinns Neueres zum Vorschein gekommen.

Eine Uebersicht der Zinnhüttenprocesse in ähnlicher Art wie die in den Vorjahren gegebenen Uebersichten der Blei-, Gold-, Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Nickelhüttenprocesse findet sich ohne Angabe des Verfassers (B. K.?) [7]).

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 1. — [2]) Nach Eng. and Min. Journ. 1894, p. 107. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 149, 192. — [4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1894, S. 50. — [5]) Nach Patentschrift 75 090 in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 329. — [6]) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, S. 104. — [7]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 207.

Brennstoffe und anorganisch-chemische Technik.

Von

C. Häufsermann.

I. Brennstoffe.

Steinkohlen. Die Frage nach den Ursachen der Entstehung der in den Kohlenbergwerken vorkommenden Explosionen und nach den Mitteln zur Verhütung der damit zusammenhängenden Unfälle ist auch im verflossenen Berichtsjahre Gegenstand zahlreicher Publicationen gewesen. Nachdem schon früher von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen worden war, dafs nicht alle Grubenexplosionen ausnahmslos auf das Vorhandensein von Gasen (Schlagwettern) zurückgeführt werden können, hat man neuerdings dem in den Grubenbauen stets in mehr oder weniger grofser Menge vorhandenen Kohlenstaub eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt. Besonders eingehend hat sich die Königl. Englische Commission zur Untersuchung der Kohlenstaubexplosionen mit den Wirkungen des Kohlenstaubes bei der Entstehung und Fortpflanzung von Explosionen sowohl für sich allein, als auch in Verbindung mit Schlagwettern beschäftigt und das Resultat ihrer Arbeiten in einem umfassenden Berichte niedergelegt, welcher vor Kurzem erschienen ist[1]).

Nach der Ansicht dieser Commission, welche zu ihren Berathungen eine grofse Anzahl Sachverständiger beigezogen hat, kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs durch das gleichzeitige Auftreten von Kohlenstaub und Schlagwettern die Gefährlichkeit einer Explosion wesentlich erhöht wird. Weiterhin hält sie es für erwiesen, dafs trockener Kohlenstaub allein ohne Beimengung von brennbaren Gasen gefährliche Explosionen verursachen kann, sobald

---

[1]) Eine deutsche Uebersetzung findet sich in der Zeitschr. für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preufsischen Staate 1894, 32, 167.

durch einen ausblasenden Schufs eine Entzündung herbeigeführt wird. Allerdings hat nicht jeder ausblasende Schufs eine Explosion zur Folge, vielmehr müssen zum Zustandekommen einer solchen ausnahmsweise Umstände zusammentreffen. Insbesondere hängt auch die Entflammbarkeit des Staubes wesentlich von der Natur der Kohlen ab und sind stark bituminöse Sorten sehr viel gefährlicher, als anthracitische. Diese Auffassung findet eine wichtige Stütze in dem schon früher von Holzwart und E. von Meyer[1]) studirten Verhalten des Braunkohlenstaubes bei der Entflammung. Die genannten Chemiker haben dargethan, dafs der in den Briquettesfabriken sich entwickelnde Staub auch bei völliger Abwesenheit von Gasen die Ursache heftiger Explosionen sein kann, wenn er auf irgend eine Weise entzündet wird. Da weiterhin das Ergebnifs der von der österreichischen und preufsischen Schlagwettercommission angestellten Versuche mit dem Gutachten der englischen Commission im Einklang steht, so kann man sich, trotz der entgegenstehenden Ansicht der französischen Commission, nicht länger der Ueberzeugung verschliefsen, dafs Kohlenstaub allein im Stande ist, heftige Explosionswirkungen zu äufsern.

Als Vorsichtsmafsregeln werden, abgesehen von dem nicht an dieser Stelle zu besprechenden Modus der Sprengarbeit und der Abführung der Gase aus den verlassenen Bauen, hauptsächlich das Anfeuchten des Staubes resp. das Benetzen der staubführenden Strecken empfohlen, sofern nicht hierdurch ein Aufquellen thonigen Untergrundes zu befürchten ist.

Nach wie vor mufs jedoch der Zusammensetzung der Wetter die gröfste Aufmerksamkeit zugewandt werden. Welche bedeutende Mengen brennbarer Gase sich in den Gruben ansammeln können, erhellt daraus, dafs die ausziehenden Wetter der Gruben des Saarreviers jährlich ca. 63 Mill. cbm Methan mit sich führen[2]).

Unter den Apparaten, welche in der letzten Zeit zur raschen Bestimmung des Gehaltes der Grubenluft an brennbaren Gasen vorgeschlagen worden sind, zeichnet sich der von Shaw[3]) con-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 280, 185; Fischer-Wagner's Jahresber. über d. L. Chem. Techn. 1891, S. 4; s. auch Engler, Chem. Industrie 1885, S. 171 u. 385. — [2]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preufs. Staate 1894, S. 233. Ueber Gasbestimmung in Wetterströmen s. auch Hanke, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, S. 375. — [3]) Pond, Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 27, 692. An dieser Stelle verdient auch bemerkt zu werden, dafs nach Angaben von F. Clowes (Chem.-Ztg. 1894, S. 1352) die Flammen von Kerzen, Oel, Paraffin und Alkohol erlöschen, sobald die Luft einen 13 bis 16 Proc. übersteigenden Gehalt an Kohlensäure aufweist. Die Leuchtgasflamme erlöscht erst bei einem Kohlensäuregehalt der Luft von 33 Proc., während die Wasserstoffflamme so lange fortbrennt, als der Kohlensäuregehalt der Luft unter 58 Proc. beträgt. Dieses Verhalten ist von Clowes bei der Construction seiner Sicherheitslampe verwerthet worden. (Dieses Jahrb. 3, 330.)

struirte durch sicheres Functioniren aus; doch läſst er insofern zu wünschen übrig, als ihm die zu untersuchenden Luftproben, in Gummisäcke eingeschlossen, zugebracht werden müssen.

Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen die in der Grube selbst zu benutzenden Vorrichtungen bequemer. Ein neues Instrument dieser Art basirt auf der Thatsache, daſs ein zur Rothgluth erhitzter Platindraht heller glüht, wenn er in ein Gefäſs gebracht wird, welches eine Mischung von Luft mit entzündlichen Gasen enthält. Es besteht aus zwei gleichen, mit einander verbundenen und von einem Strome durchflossenen Spiralen eines feinen Platindrahtes, von welchen die eine in eine luftdicht abgeschlossene und gewöhnliche Luft enthaltende Röhre eingeschlossen ist, während die andere sich in einer ähnlichen Röhre aus Drahtgaze befindet [1]).

Aus den Mittheilungen, welche sich auf einzelne Steinkohlenvorkommen beziehen, läſst sich nur wenig von allgemeinerem Interesse entnehmen. Bemerkenswerth ist eine Abhandlung von Fr. Büttgenbach [2]), welche sich mit dem in der holländischen Provinz Limburg neu erschlossenen, die westliche Fortsetzung der Wurmmulde bildenden Steinkohlengebiete beschäftigt, sowie eine Arbeit von F. Fischer [3]), aus welcher hervorgeht, daſs die Zusammensetzung der Kohlen eines und desselben Flötzes im rheinisch-westfälischen Revier innerhalb gewisser Grenzen schwankt.

Auf die übrigen diesbezüglichen Notizen kann dagegen nur verwiesen werden [4]).

Schlieſslich ist noch zu berichten, daſs die Selbstentzündung der Steinkohlen beim Lagern von Lewes [5]) in Uebereinstimmung mit der allgemeinen Annahme auf die Oxydation der Kohlensubstanz durch verdichteten Luftsauerstoff und zwar aus dem Grunde zurückgeführt wird, weil dem brennenden Haufen entnommene Gasproben Schwefelwasserstoff enthalten, aber frei von schwefliger Säure sind. Wäre der Schwefel die Ursache der

---

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. 1894, Heft 36. — [2]) Berg- u. hüttenmännische Ztg. 1894, S. 361. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 20, 605. — [4]) Gase in der Steinkohle: Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, S. 260. Zusammensetzung von Grubenwässern: Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 389. Zusammensetzung einiger ungarischer Kohlen: Zeitschr. für angew. Chem. 1895, S. 37. Steinkohlen in Ruſsland: Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 419. Kohlenlager in Sibirien: ibid. S. 115. Kohlen der an der Küste Nordostasiens gelegenen russischen Insel Sachalin: Chem.-Ztg. Rep. 1894, S. 64. Steinkohlengebiete der Vereinigten Staaten von Nordamerika: Zeitschr. d. V. D. Ing. 1894, S. 947; s. ferner Broja, Der Steinkohlenbergbau in den Vereinigten Staaten, Leipzig, Arthur Felix, 1894. Die Hypothesen, welche die Thatsache erklären, daſs die pennsylvanischen Kohlengebiete in der Richtung nach Osten im Gehalte an flüchtigen Bestandtheilen abnehmen, sind in der Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 317 besprochen. Ueber Zusammensetzung u. Heizwerth chines. Steinkohlen: Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 263. — [5]) Im Auszuge in Bull. Soc. Chim. de Paris, 3. Sér., 11 u. 12, Nr. 14, p. 723.

Wärmeentwickelung, so müſste das umgekehrte Verhältniſs stattfinden.

Feuerungstechnik. Literatur: C. Häuſsermann, Industrielle Feuerungsanlagen, Stuttgart 1894. F. H. Haase, Die Feuerungsanlagen, Leipzig 1893.

a) Rost- und Staubfeuerung. Wenngleich ein Eingehen auf die zahlreichen neuen Vorschläge, welche die Verbesserung von Rostconstructionen bezwecken, der Natur der Sache nach auſserhalb des Rahmens dieses Berichtes liegt, so soll doch hier kurz über die Bornemann'sche Dunkelfeuerung, sowie über die Kudlicz'sche Feuerung für Dampfkessel referirt werden, weil beide Verfahren bei ihrem Bekanntwerden einiges Aufsehen in weiteren technischen Kreisen erregt haben.

Was zunächst die Dunkelfeuerung von Bornemann[1]) betrifft, so basirt dieselbe darauf, daſs die aus der Kohle entstehenden Schlacken auf dem Roste liegen bleiben, wobei jedoch das Vermischen von Schlacken und Kohlen sorgfältig vermieden werden muſs. Dadurch entsteht zwischen dem Rost und der glühenden Kohle eine isolirende Schicht, so daſs jeder Wärmeverlust durch Strahlung nach dem Aschenfall vermieden und die Verbrennungsluft durch die sonst verloren gehende Wärme der Schlacken vorgewärmt wird. Trotz dieses Vortheils hat sich die Dunkelfeuerung nicht allgemeiner einzuführen vermocht, indem die Leistungsfähigkeit derselben in Folge des ungünstigen Temperaturgefälles hinter anderen Feuerungsarten sehr erheblich zurückbleibt.

In Bezug auf die Kudliczfeuerung[2]) ist vorauszuschicken, daſs sich dieselbe hauptsächlich für feinpulveriges Brennmaterial, wie Kohlenklein, Lohe und Sägespäne, eignet. Der eigenartige Rost wird von einer Anzahl guſseiserner, neben einander liegender Platten gebildet, welche mit vielen nach oben zu verjüngten düsenförmigen Oeffnungen versehen sind. Die Platten decken einen Windkasten ab, aus welchem Preſsluft durch die Oeffnungen strömt und den auf dem Roste befindlichen Brennstoff in der Schwebe hält, so daſs die einzelnen Theilchen des letzteren ganz von Luft umgeben sind und so vollständig verbrennen.

Ebenso günstig, wie die über den Werth dieser Vorrichtung bekannt gewordenen Urtheile[3]) lauten auch die neuesten Mittheilungen über die Brauchbarkeit einzelner anderer Staubfeuerungen, unter welchen diejenigen von R. Schwarzkopff und von Friedeberg besonders zu erwähnen sind.

---

[1]) Dingl. polytechn. Journ. 291, 243. — [2]) Zeitschr. d. V. D. Ing. 1894, S. 108. — [3]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuſs. Staate 1894, S. 230.

Bei Versuchen, welche vor Kurzem mit dem Schwarzkopff'schen Apparate[1]) angestellt worden sind, gelang es, staubförmige Kohlen verschiedener Provenienz mit dem 1,09- bis 1,2fachen des theoretischen Luftquantums vollkommen und völlig rauchfrei zu verbrennen; ebenso wiesen auch die Abgase der Friedeberg'schen Feuerung, über deren Einrichtung und Anwendung B. Kosmann[2]) ausführlich berichtet hat, dauernd einen Gehalt von 17 bis 19,8 Proc. Kohlensäure auf. Hieraus geht hervor, dafs in der Construction von Staubfeuern neuerdings bedeutende Fortschritte gemacht worden sind und dafs dieser Feuerungsmodus heute begründeten Anspruch auf Beachtung machen kann.

b) Gasfeuerung. Von Neuerungen, welche sich auf die Feuerung mit vergasten Brennstoffen beziehen, besitzen nur wenige ein allgemeines Interesse.

Der bereits in früheren Jahrgängen (2, 330; 3, 332) erwähnte Siemensofen mit Regenerirung der Abgase ist in einigen Details verbessert worden. Diese Verbesserungen bestehen darin, dafs das Dampfstrahlgebläse, welches die aus dem Flammenraum austretenden heifsen Gase in den Generator zurückbefördert, jetzt aufserhalb des Ofens angeordnet wird, wodurch es sich weniger rasch abnutzen soll[3]), und dafs aufserdem der leicht verbrennliche eiserne Rost durch einen solchen aus Chamotte ersetzt wird[4]). Inwieweit sich auf diese Weise die Haltbarkeit der einzelnen Theile unbeschadet des richtigen Functionirens der Anlage erhöhen läfst, ist bislang nicht bekannt geworden; ebensowenig liegen auch bis jetzt keine Mittheilungen darüber vor, ob der Ofen speciell in deutschen Etablissements Eingang gefunden hat.

Weiterhin verdient erwähnt zu werden, dafs Fr. Siemens[5]) ein Verfahren zur Erzeugung brennbarer Gase (Schweelgase) aus flüssigen Brennstoffen in stetig verlaufendem Procefs ausgearbeitet hat. Dasselbe besteht darin, dafs atmosphärische Luft in feiner Vertheilung und in solcher Menge gegen die Oberfläche von Mineral- etc. Oelen geführt wird, wie sie eben zur Vergasung und zur Erhaltung der Vergasungstemperatur der Oele erforderlich ist. Leider fehlen bis jetzt nähere Angaben über die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Producte und auch über die technische Brauchbarkeit des Siemens'schen Verfahrens stehen Mittheilungen aus der Praxis noch aus.

---

[1]) Dingl. polytechn. Journ. 292, 265. — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1894, S. 555. Besonders eignet sich die Staubfeuerung zum Betriebe von Schmelzöfen, indem in einem Falle der frühere Bedarf von 1 kg Koks bei Anwendung von Staubfeuer auf 0,31 bis 0,37 kg Gaskohle pro 1 kg Metall gesunken ist. — [3]) D. R.-P. 69651 u. 72899. — [4]) Actiengesellsch. f. Glasindustrie, vorm. Fr. Siemens, Dresden. — [5]) D. R.-P. 72408 vom 6. Dec. 1892.

Im Anschlufs an die Schweelgase ist noch zu berichten, dafs sich die im vorigen Jahrgange (S. 337) erwähnte Young'sche Methode zur Vergasung von Mineralölen in ihrer ursprünglichen Form nicht bewährt hat. Dagegen scheint eine Combination derselben mit dem Wassergasprocefs zur Herstellung von carburirtem Wassergas gewisse Vortheile zu bieten.

c) Nutzeffect und Rauchverhütung. Bei Gelegenheit einer im Uebrigen den Gegenstand keineswegs erschöpfenden Studie über die Ursachen der Wärmeverluste in den Dampfkesseln hat Lewes[1]) der abkühlenden Wirkung der relativ kalten Kesselbleche auf die heifsen, theilweise dissociirten Feuergase einen sehr grofsen Einflufs zuschreiben zu müssen geglaubt. Wie jedoch Scheurer-Kestner[2]) dargelegt hat, ist der Wärmeverlust, welcher unter gewöhnlichen Verhältnissen durch die Dissociation von in den Feuergasen enthaltenen Kohlenwasserstoffen in Kohlenstoff (Rufs) und Wasserstoff entsteht, nur sehr gering und erreicht niemals den von Lewes angegebenen Betrag von 10 Proc. der überhaupt producirten Wärmeeinheiten.

In Bezug auf die Rauchfrage ist zu berichten, dafs sich bei einer Reihe von Versuchen, welche seitens einer Sachverständigencommission zur Prüfung verschiedenartiger Dampfkesselfeuerungen in Hinsicht auf Rauchverhütung und wirthschaftlichen Effect angestellt worden sind, das photometrische Verfahren als ein ebenso bequemes wie sicheres Mittel zur Feststellung der Rauchstärke bewährt hat[3]). Die untersuchten Feuerungssysteme entsprachen im grofsen Ganzen den Anforderungen insofern, als sich das Auftreten belästigender Rauchmengen mit Sicherheit vermeiden liefs; doch haben die betreffenden Heizversuche in Uebereinstimmung mit den von H. v. Jüptner[4]) mit dem Moellrath'schen Rauchverzehrungsapparate durchgeführten aufs Neue dargethan, dafs die Wärmeverluste, welche durch das Entweichen unverbrannter Gase entstehen, im Verhältnifs zu den durch Luftüberschufs bedingten immer nur gering sind und dafs es bei Rostfeuerungen wirthschaftlich vortheilhafter ist, das Augenmerk weniger auf absolute Rauchlosigkeit, als vielmehr auf das Vermeiden eines erheblichen Luftüberschusses zu richten.

Die Versuche, den Rufs durch elektrische Entladungen zu condensiren und ihn in Form von Rufsschwarz, wie es zur Herstellung von Schwarzfarben Verwendung findet, aus Rauchgasen

---

[1]) Bull. de la Soc. Chim. de Paris, 3. Sér., 11 u. 12, Nr. 11, p. 522. — [2]) Ibid. Nr. 14, p. 723. Ueber die Ausnutzung der Brennstoffe beim Betriebe von Dampfkesseln s. auch Zeitschr. d. V. D. Ing. 1894, S. 404. — [3]) Schneider, Sitzungsber. d. V. zur Beförderung d. Gewerbfl. 1894, S. 232. — [4]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1894, S. 550, 562 f.

abzuscheiden, haben zwar günstige Resultate ergeben[1]), an eine allgemeinere Durchführung des Verfahrens ist jedoch in Anbetracht des dazu erforderlichen beträchtlichen Energieaufwandes nicht zu denken.

Schliefslich würde an dieser Stelle noch über die Versuche zu berichten sein, welche Borchers in der Absicht, die in den Steinkohlen resp. in den Heizgasen ruhende chemische Energie direct in Form von Elektricität auszulösen, angestellt hat.

Da jedoch in der letzten Zeit von mehreren Seiten Einwände gegen die Schlufsfolgerungen von Borchers erhoben worden sind, welche bislang nicht oder doch nur theilweise widerlegt sind, so erscheint es angezeigt, erst im nächsten Jahrgang näher auf den Gegenstand einzugehen. Bei dieser Gelegenheit werden dann auch die älteren Gasbatterien, so insbesondere die von Mond und Mond und Langer construirten, zu besprechen sein.

Im Anschlufs an die kohlenstoffhaltigen Brennstoffe sei noch auf die technisch wichtigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Erdalkalimetallen hingewiesen, welche durch die Arbeiten von Moissan genauer bekannt geworden sind[2]). Ein Verfahren zur Herstellung dieser Carbide durch Glühen von ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien mit Kohle im elektrischen Ofen ist Bullier durch ein deutsches Patent geschützt worden[3]).

Neuerdings ist speciell die fabrikmäfsige Herstellung des leicht erhältlichen Calciumcarbids auch von der Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft in Neuhausen, sowie von der Firma Elektrotechnische Werke Bitterfeld in die Hand genommen worden.

Steinkohlengas. In Bezug auf Erzeugung und Reinigung des Gases sind im verflossenen Jahre keine Aenderungen von Belang eingetreten.

Eine erhebliche Vergröfserung der Heizfläche und des Fassungsraumes der Gasretorten haben Teissier und Nègre in Elbeuf dadurch zu erzielen vermocht, dafs sie ein gewelltes Profil in Anwendung brachten und dabei unbeschadet der Festigkeit die übliche Wandstärke von 70 mm auf 40 mm herabsetzten. Dadurch wird eine wesentlich bessere Nutzleistung bedingt: während Retorten ge-

---

1) Chem.-Ztg. 1894, S. 6. Auf die Gewinnung von Rufs aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum etc., mittelst sehr hoch gespannter Ströme (10000 bis 40000 Volt) haben Schneller u. Wiese ein Patent erhalten. D. R.-P. 74270 vom 8. Jan. 1893. — 2) Ein Auszug aus den wichtigsten diesbezüglichen Arbeiten Moissan's findet sich in Dingl. polytechn. Journ. 295, 69; s. auch dieses Jahrb. Cap. Anorganische Chemie. — 3) D. R.-P. 77168 vom 20. Febr. 1894; Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 590.

wöhnlicher Construction pro Stunde und Quadratmeter Heizfläche nur 2000 Wärmeeinheiten durchließsen, übertrugen die neuen Retorten unter denselben Verhältnissen 2970 Wärmeeinheiten auf den Inhalt.

Ueber die Brauchbarkeit einzelner, als Ersatz für die Scrubber empfohlenen maschineller Vorrichtungen [1]) liegen bis jetzt keine Mittheilungen aus der Praxis vor; so weit sich jedoch an Hand der betreffenden Zeichnungen urtheilen läßst, weisen die neuen Apparate keine Vorzüge vor den gebräuchlichen Formen auf.

Um das im Gase enthaltene Naphtalin innerhalb der Fabrik selbst vollkommen zu entfernen und dadurch Verstopfungen des Rohrnetzes vorzubeugen, haben H. und E. Erdmann [2]) vorgeschlagen, das Gas über Sägespäne zu leiten, welche mit einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure getränkt und dann getrocknet worden sind.

Dafs sich der erstrebte Zweck auf dem angegebenen Wege erreichen läfst, ist kaum zweifelhaft; der Einführung des Verfahrens in den Betrieb dürften dagegen die mit der Entfernung des Naphtalins aus der Absorptionsmasse resp. die mit der Regenerirung der Pikrinsäure verbundenen Schwierigkeiten hindernd im Wege stehen.

Trotzdem das Interesse an der Carburation des Leuchtgases in Folge der allgemeineren Verbreitung des Auerlichtes zur Zeit auf dem Continent etwas in den Hintergrund getreten ist, so hat doch Bunte die verschiedenen Mittel, durch welche die Leuchtkraft des Gases ohne erhebliche Steigerung seiner Verbrennungswärme erhöht werden kann, eingehend studirt und insbesondere darauf aufmerksam gemacht, dafs die Benutzung geeigneter Carburirungsmaterialien dem Gasproducenten freiere Hand in der Auswahl der Gaskohlen läfst [3]).

Besondere Vortheile bietet nach diesem Autor das heute zu sehr billigem Preise erhältliche Benzol, von welchem nur 5 g erforderlich sind, um 1 cbm Steinkohlengas von mittlerer Leuchtkraft um ein Hefnerlicht aufzubessern.

Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Glühlichtbeleuchtung ist zu berichten, dafs sich nach neueren Angaben Auer v. Welsbach's [4]) zum Imprägniren der Glühkörper besonders ein Gemenge von Thoroxyd [5]) mit Uranoxyd in molekularen Verhältnissen eignet.

---

[1]) E. Fleischauer, D. R.-P. 76084 vom 14. Juni 1893 u. 76006 vom 3. Aug. 1893. — [2]) D. R.-P. 71621 vom 9. Nov. 1892. — [3]) Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1894, S. 81; s. auch Seybold, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Maschinenindustrie 1894, S. 230. — [4]) D. R.-P. vom 15. Aug. 1891; drittes Zusatzpatent zu Nr. 39162 u. zweites Zusatzpatent zu Nr. 44016. — [5]) Bezüglich des Vorkommens u. der Verarbeitung der seltenen Erden siehe O. N. Witt, Die chem. Industrie auf d. Columbischen Weltausstellung in Chicago im Jahre 1893, S. 119 bis 123.

Beim Glühen des Gemisches soll eine Verbindung beider Oxyde entstehen, welche sich durch sehr hohes Lichtemissionsvermögen und durch grofse Glühwiderstandsfähigkeit auszeichnet.

Weiterhin ist von einzelnen Erfindern vorgeschlagen worden, an Stelle der aus dem gebräuchlichen Material hergestellten Glühkörper solche Gewebe zu benutzen, welche aus einer Mischung von unverbrennlichen und von verbrennlichen, die Imprägnirflüssigkeit aufsaugenden Fäden[1]) oder auch aus Porcellanerde bestehen[2]). Derartig „verbesserte" Glühkörper haben jedoch bislang keinerlei Erfolge aufzuweisen, trotzdem man einzelne derselben schon vor verhältnifsmäfsig langer Zeit einzuführen versucht hat[3]).

In Bezug auf die hygienische Seite der Glühlichtbeleuchtung ist zu bemerken, dafs die Angaben Gréhant's über den Gehalt der Verbrennungsproducte an Kohlenoxyd von anderer Seite nicht bestätigt worden sind[4]).

Ueber das schon im zweiten Jahrgange, S. 329 kurz erwähnte Oxyölgas von Tatham liegen jetzt genauere, wenn auch nicht erschöpfende Mittheilungen vor[5]). So viel sich hieraus ersehen läfst, besteht das Wesen des Tathamprocesses darin, dafs man schwerem, aus Rohpetroleum oder Schieferöl durch Ueberhitzen erzeugtem Oelgas im noch heifsen Zustande bis zu 20 Volumproc. reinen Sauerstoffgases beimengt. Hierdurch wird das Gas permanent und erlangt weiterhin die Fähigkeit, mit heller Flamme zu brennen. In Huddersfield soll jetzt eine Anlage von über 500000 cbm Tagesproduction Oxyölgas im Betriebe stehen; leider ist bis jetzt Näheres über die Natur dieses Gases noch nicht bekannt gegeben worden.

Wassergas. Die auf dem Gebiete der Wassergasfabrikation bekannt gewordenen Neuerungen beziehen sich hauptsächlich auf Constructionen besonderer Arten von Gaserzeugern, auf welche hier nicht im Einzelnen eingegangen werden kann[6]). Weiterhin ist zu berichten, dafs das mit der Wassergasfabrikation in nahem Zusammenhange stehende Krupp'sche Verfahren zur continuirlichen

---

[1]) E. Schneider, D. R.-P. 72202. — [2]) Rosenthal, D. R.-P. 74758 vom 17. Mai 1893. — [3]) Die historische Entwickelung des Gasglühlichts ist im Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1894, S. 193 beschrieben. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 531; Chem.-Ztg. 1894, S. 533; Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1894, S. 505. — [5]) Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1894, S. 625. — [6]) Loenholdt, D. R.-P. 74753 vom 6. Oct. 1892; Fichet u. Heurtey, D. R.-P. 74982 vom 30. Mai 1893; Gobbe, D. R.-P. 75739 vom 5. Juni 1892; Cain, D. R.-P. 76004 vom 15. Juli 1893. Das Cain'sche Verfahren ist insofern eigenartig, als der zur Herstellung des Wassergases dienende Wasserstoff durch elektrolytische Zerlegung von Wasser gewonnen wird. Der hierzu erforderliche Strom soll mit Hülfe einer Thermosäule, welche den Kohlenschacht umgiebt und an ihrer Aufsenseite gekühlt wird, erzeugt werden (!).

Herstellung von technisch reinem Wasserstoffgas durch abwechselnde Oxydation und Reduction von Eisen unter Benutzung von Wasserdampf als Oxydations- und von Wassergas als Reductionsmittel eine nicht ganz unerhebliche Verbesserung erfahren hat[1]). Dieselbe besteht darin, dafs jetzt zur Reduction an Stelle von gewöhnlichem Wassergas ein sehr stickstoffarmes, nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoffgas bestehendes Gemenge in Anwendung kommt und dafs die Temperaturen während der ganzen Dauer der Operationen möglichst niedrig gehalten werden, wodurch das Eisen schwammförmig bleibt und wiederholt benutzt werden kann. Ob das Verfahren in seiner jetzigen Form den gehegten Erwartungen entspricht und dauernd in Gebrauch genommen worden ist, entzieht sich jedoch vorläufig der allgemeinen Kenntnifs.

Was die Verwendbarkeit des Wassergases zu Leuchtzwecken betrifft, so haben sich in dieser Beziehung bisher insofern Schwierigkeiten gezeigt, als mit gewöhnlichem Wassergas gespeiste Glühkörper schon nach kurzer Zeit ihre Leuchtkraft einbüfsen, indem sich auf der Oberfläche ein Belag von Eisenoxyd bildet, dessen Entstehung auf die Verbrennung des im Gase enthaltenen Eisenkohlenoxyds zurückzuführen ist[2]). Nach den Angaben von Strache läfst sich nun das Eisenkohlenoxyd dadurch aus dem Gase entfernen, dafs man dasselbe entweder durch glühende Röhren oder aber durch concentrirte Schwefelsäure leitet, in welch letzterem Falle eine in Säuren lösliche Eisenverbindung entsteht[3]).

Ueber die Vortheile, welche die Beleuchtung mit carburirtem Wassergas bietet, und über die Ursachen, welche der Einführung des Wassergases speciell in den Vereinigten Staaten von Nordamerika Vorschub geleistet haben, verbreitet sich eingehend Bunte, welcher die betreffenden Verhältnisse an Ort und Stelle studirt hat[4]). Aus dem Bericht Bunte's geht hervor, dafs namentlich die grofse Ersparnifs an Arbeitslöhnen, sowie der niedrige Preis der zum Carburiren dienenden Erdölproducte dem Wassergas eine gewisse Ueberlegenheit über das Steinkohlengas sichern, wozu noch kommt, dafs auch die Lichtstärke des carburirten Wassergases — 25 bis 32 Kerzen — wesentlich höher ist, als diejenige des Steinkohlengases, welche im Allgemeinen 16 Kerzen nicht übersteigt. Auch Lunge hat auf Grund eigener Anschauung Mittheilungen über denselben Gegenstand gemacht und insbesondere

---

[1]) Fr. Krupp, D. R.-P. 73978 vom 29. Dec. 1892; s. auch dieses Jahrb., 3. Jahrg., S. 332. — [2]) Dieses Jahrb., 3. Jahrg., S. 336. — [3]) D. R.-P. 72816 vom 24. Febr. 1893; s. auch Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1894, S. 26 u. 638. — [4]) Die Gasindustrie in den V. St. von Nordamerika. Von H. Bunte u. W. v. Oechelhäuser, Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1894, S. 465, 485 u. 506.

die Processe von Tessié du Motay, von Lowe und von Humphreys beschrieben[1]).

Schliefslich ist noch eine Abhandlung von A. de Bois-chevalier über die Darstellung und Verwendung von Mischgas zu erwähnen[2]), in welcher nachgewiesen wird, dafs schon heute mit Mischgas arbeitende Motoren hergestellt werden, welche pro Pferdekraft und Stunde nicht mehr als 0,50 kg Kohle bedürfen, während man in den besten Dampfmaschinen nicht mit weniger als 0,7 kg auskommt.

Erdöl. Das weitaus gröfste Interesse unter den zahlreichen, über das Erdöl vorliegenden Publicationen beansprucht eine Abhandlung von C. Engler, in welcher dieser Autor die verschiedenen, über die Entstehung des Erdöls aufgestellten Hypothesen einer Discussion unterzieht und dann die heute wohl allgemein angenommene, nach Höfer und ihm benannte Theorie des animalischen Ursprunges dieses Naturproductes eingehend begründet[3]). Zum Schlufs fafst er den Entstehungsprocefs in folgenden Worten zusammen: Bildung von Massengräbern mariner Fauna (vereinzelt auch von Süfswasserthieren), Vermischung und Ueberlagerung mit Sand und Schlamm, weitere Bildung darüber abgelagerter Sedimentärgesteinsschichten, daneben oder schon vorher Fäulnifs der stickstoffhaltigen Thiersubstanz, Ausscheidung der freien Fettsäuren aus den zurückgebliebenen Fettresten, worauf nach stattgehabter Hebung der Ufer oder Becken, bezw. auch Senkung derselben, unter der Wirkung von Druck allein oder unter Mitwirkung von Wärme, also je nach den localen Verhältnissen unter verschiedenen Bedingungen der Umwandlungsprocefs in Erdöl vor sich ging.

Weiterhin ist die Bildung des Erdöls von Aisinmann[4]) besprochen worden, welcher neben den anderen Factoren auch dem Rohstoff selbst (Saurier- oder Fischreste, oder Korallenthierchen etc.) einen ausschlaggebenden Einflufs auf die Qualität resp. auf die Zusammensetzung des entstandenen Productes zugestanden wissen will.

Beachtenswerthe Beiträge zur Chemie des Erdöls hat noch Zaloziecki[5]) geliefert, aus dessen Untersuchungeu einer Erdölreinigungslauge das Vorkommen ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Terpene) in einzelnen Oelen erhellt.

In Bezug auf Erdöle verschiedener Fundstätten liegen Mittheilungen vor: Ueber das Erdöl von Grasnoje[6]), von Derbent

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 137; s. auch Bredel, ibid. S. 292. — [2]) Zeitschr. d. V. D. Ing. 1894, S. 1319. — [3]) Chem. Industrie 1895, S. 1, 31. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 738. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 27, 2081. — [6]) Nach Chem.-Ztg. Rep. 1894, S. 169, 321.

beim Kaspisee[1]), von Geran[2]), von dem Balachany-Sabuntschi-Rayon[3]), von Ventura County in Californien[4]), sowie über das im Trentonkalkstein auftretende Erdöl[5]).

Als Mittel zur Unterscheidung amerikanischer und russischer Erdöle empfehlen Riche und Halphen[6]) ein Gemisch gleicher Volumina Chloroform und Aethylalkohol, in welchem gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe von gleichem specifischen Gewicht ungleich löslich sind.

Um den Einflufs, welchen die Temperatur bei der Behandlung des Erdöls mit Schwefelsäure zum Zweck der Reinigung ausübt, kennen zu lernen, hat Zaloziecki[7]) eine Reihe von Versuchen angestellt und gefunden, dafs sich das Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur am vortheilhaftesten erweist, indem hierbei ein reineres, insbesondere weniger gefärbtes Product erhalten wird und die einzelnen Operationen, wie Waschen und Klären, leichter von statten gehen.

Die Frage, welche Rolle der Luftsauerstoff bei dem in Rede stehenden Reinigungsprocefs spielt, ist Gegenstand einer lebhaften Controverse zwischen dem genannten Forscher[8]) und Holde[9]) einerseits und J. Hirsch[10]) andererseits gewesen, ohne dafs jedoch dadurch eine Klärung der verschiedenen Ansichten herbeigeführt worden wäre.

Die Bestrebungen, das zum Entsäuern des mit Schwefelsäure behandelten Oeles gebräuchliche Aetznatron durch Aetzkalk zu ersetzen, sind bislang nicht von Erfolg gekrönt gewesen, was hauptsächlich auf den mit diesem Verfahren verbundenen erheblichen Verlust an Oel zurückzuführen ist[11]).

Die zur Reinigung des Erdöls allgemein gebräuchlichen und allgemein bekannten Arbeitsweisen sind unter Zugrundeleguug des gegenwärtigen Standes der Petroleumindustrie von de Boissieu kurz skizzirt worden[12]).

Statistisches: Im verflossenen Jahre lieferte Rufsland etwa 46 Proc. der ganzen, auf der Erde geförderten Naphtamenge,

---

1) Nach Chem.-Ztg. Rep. 1894, S. 321. — 2) Ibid. S. 321. — 3) Ibid. S. 265. — 4) Ibid. S. 265. — 5) Dingl. polyt. Journ. 292, 116. — 6) Monit. scientifique, N. F. 9 [1], 30. — 7) Chem.-Ztg. 1895, S. 78. — 8) Ibid. 1894, S. 2038. — 9) Ibid. 1894, S. 1737, 1935. — 10) Ibid. 1894, S. 1824, 1895, S. 42; s. auch Kiessling, ibid. 1894, S. 1041, welcher bei Gelegenheit der Besprechung von Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölindustrie die verschiedenen Ansichten erörtert; ebenso Kern, ibid. 1894, S. 586. — 11) Chem.-Ztg. 1894, S. 1424. Auch das zur Reinigung des Rohöls als Ersatz für Schwefelsäuren vorgeschlagene Chromylchlorid hat sich nicht als brauchbar erwiesen. (Chem.-Ztg. Ref. 1894, S. 265.) — 12) Bull. Soc. Chim. de Paris (3) 11—12, 453.

während auf Amerika 51 Proc. und auf die übrigen Lande insgesammt 3 Proc. entfallen[1]).

II. Wasserreinigung.

Die während des verflossenen Jahres auf dem Gebiete der Trinkwasserreinigung bekannt gewordenen Neuerungen beziehen sich überwiegend auf die Construction von Apparaten zum Sterilisiren von Wasser[2]), auf welche jedoch hier im Einzelnen um so weniger eingegangen werden kann, als eine Besprechung der betreffenden Vorrichtungen ohne Zeichnungen unverständlich bleiben würde.

Unter den Methoden zum Trinkbarmachen des Flufs- und Seewassers bleibt die Sandfiltration nach wie vor aus naheliegenden Gründen die verbreitetste, und auch die jetzt gebräuchlichste, auf Grund langjähriger Erfahrungen herausgebildete Form der Sandfilter dürfte vorläufig trotz einzelner neuer Vorschläge[3]) keine nennenswerthe Aenderung erfahren. Nur in einzelnen Fällen erweist sich das gewöhnliche Filter nicht ausreichend, so z. B. wenn stark eisenhaltende Grundwässer vorliegen. Derartige Wässer geben schon nach kurzer Zeit zu Verstopfungen des Filters Veranlassung, indem das in Wasser gelöste Eisenoxydul in die Poren des Filters eindringt, sich dort in Berührung mit der Luft rasch oxydirt und ausfällt. Man mufs deshalb ein derartiges Wasser entweder vor dem Filtriren gut durchlüften und so zunächst vom Eisen befreien oder durch ein eigenartiges Kies- oder Steinfilter fliefsen lassen, aus dessen Poren dann das sich abscheidende Hydroxyd durch Spülen entfernt werden kann. Eine derartige Anlage ist kürzlich von Wellmann beschrieben worden; doch mufs bezüglich der Einzelheiten auf die Originalabhandlung verwiesen werden[4]).

Da die Beurtheilung des Wassers vom bacteriologischen Standpunkte aus nicht Gegenstand der Berichterstattung ist, so bleiben nur die auf die Reinigung von Kesselspeisewasser und Abwässer bezüglichen Neuerungen zu besprechen.

Zum Klären des mit Kalk und Soda oder mit Natronlauge behandelten Speisewassers[5]) resp. zur Abscheidung der dadurch

---

[1]) Thiefs, Rufslands Naphtaindustrie mit Berücksichtigung der Naphtaausbeute. Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1894, S. 704; s. auch Chem. Industrie 1894, S. 408. — [2]) V. u. A. Babes, D. R.-P. 73604 v. 26. Nov. 1892; Bassfreund, D. R.-P. 73759 v. 1. Dec. 1892; Goebel, D. R.-P. 72527 v. 5. Jan. 1893; Schalling, D. R.-P. 77268 v. 30. Oct. 1892; Yagn, D. R.-P. 78292 v. 3. Mai 1893; Schüfsler, D. R.-P. 78134 v. 24. Jan. 1893. — [3]) Delhotel u. Moride, D. R.-P. 72269 v. 25. Dec. 1892. — [4]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1894, S. 595. — [5]) Ein von dem Fischer'schen nur wenig abweichendes, aber genaueres Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers hat Hundeshagen (Chem.-Ztg. 1894, S. 505) mitgetheilt.

ausgefällten Kalksalze sind besondere Formen von Absitzgefäfsen und Filtern vorgeschlagen worden[1]), welche jedoch den längst bekannten gegenüber keine nennenswerthen Vorzüge aufweisen. Zum Reinigen städtischer Abwässer wird neuerdings das System Bruch[2]) empfohlen, welches darin besteht, dafs die Abwässer in grofsen Klärbecken mit Asche und dann mit Kalkmilch versetzt werden, wodurch sich der gröfste Theil der suspendirten Stoffe niederschlägt. Aus dem an Calciumphosphat reichen Niederschlage sollen dann durch Formen und Brennen Ziegel hergestellt werden, welche angeblich einen hohen Festigkeitsgrad besitzen. Ob sich auf diese Weise immer eine geeignete Klärung erzielen und ohne Zusätze, wie Cement etc., dauernd ein gleichförmiges Baumaterial erhalten läfst, mufs vorläufig bezweifelt werden.

Ueber elektrolytische Verfahren zum Reinigen von Abwässern liegt eine Reihe von Mittheilungen vor, aus welchen sich, obwohl sie nicht frei von Widersprüchen sind, entnehmen läfst, dafs das ursprüngliche Hermitte'sche Verfahren den gehegten Erwartungen in keiner Weise entspricht. Der Grund hierfür ist u. A. darin zu suchen, dafs die Flüfsigkeit, welche sich bei der Elektrolyse einer Salzlösung an der Anode — Hermitte benützt eine solche aus Platin — ansammelt, trotz des Zusatzes von Magnesia Chlor entweichen läfst, sich rasch zersetzt und ihrem geringen Gehalt an wirksamem Chlor entsprechend nur schwach desinficirende Eigenschaften zeigt[3]).

Etwas günstiger lauten die Nachrichten über die in Salford[4]) und Crofsnesses seit einiger Zeit im Betrieb befindlichen elektrolytischen Reinigungsanlagen. Dort wird ein von dem Hermitte'schen in einigen wesentlichen Punkten abweichendes Verfahren benutzt. So wird nicht eine Salzlösung der Elektrolyse unterworfen, sondern das immer Chloride enthaltende Abwasser wird direct an gufseisernen Elektroden vorbeigeführt, wie auch weiterhin der Zusatz von Magnesia ganz wegfällt. Hierbei bildet sich zweifellos an der Anode eine Eisenchlorverbindung, welche dann durch an der Kathode entstehendes Alkali zersetzt wird. Die ausfällenden Eisenhydroxyde reifsen dann einen Theil der gelösten organischen Stoffe mit nieder und bilden damit einen Schlamm, welcher sich schnell absetzt[5]). Es mufs jedoch dahin gestellt bleiben, ob dieses ursprünglich von Webster herrührende Verfahren sich auch anderwärts bewähren wird, indem die Zusammen-

---

[1]) Flori, D. R.-P. 72285 v. 7. Febr. 1892; Durand u. Co., D. R.-P. 72052 v. 4. März 1892; Salzberger, D. R.-P. 75875 v. 16. Oct. 1892 und D. R.-P. 75377 v. 6. Sept. 1893. — [2]) D. R.-P. 75835 v. 19. Aug. 1893. — [3]) Lambert, Bull. Soc. Chim. Paris, 3. Ser., 11, 650; siehe auch Elektrotechn. Zeitschr. 1894, S. 83 u. 334. — [4]) Dieses Jahrb. 2, 337. — [5]) London Electric. Review 1894, p. 10.

setzung der Abwässer bei diesem wie bei allen Reinigungsverfahren überhaupt von ausschlaggebender Bedeutung für den Erfolg ist.

Literatur: Ohlmüller, Die Untersuchung des Wassers. Berlin 1894.

In dem Werke werden die Probenahme, die physikalische, die chemische, die mikroskopische und die bakteriologische Untersuchung des Wassers, sowie die Beurtheilung der Untersuchungsergebnisse eingehend behandelt.

III. Mineralsäuren.

Salpetersäure. An Stelle der seither ausschliefslich üblichen Arbeitsweise, welche im Erhitzen einzelner Chargen von Salpeter und Schwefelsäure in mit einer Abzugsöffnung für die Dämpfe versehenen Cylindern besteht, hat Prentice[1]) ein Verfahren mit continuirlichem Betriebe vorgeschlagen. Dasselbe ist bereits in einigen englischen Fabriken eingeführt und soll jetzt, nachdem die ersten Schwierigkeiten überwunden sind, sehr zufriedenstellende Resultate liefern. Der Apparat, dessen sich Prentice bedient, besteht im Wesentlichen aus einem liegenden, durch Scheidewände in eine Anzahl von Abtheilungen zerlegten gufseisernen Destillationsgefäfs (Trog), welches von einem Heizmantel umgeben ist. An dem einen Ende desselben werden die vorher mit Hülfe einer besonderen, an die Stirnseite angeschlossenen Vorrichtung durcheinander gemengten Rohstoffe continuirlich eineingeführt. Die Mischung passirt die einzelnen, mit einander in Verbindung stehenden Abtheilungen des Destillationsgefäfses, welches auf einer constanten Temperatur gehalten wird, und giebt dabei Salpetersäuredämpfe ab, die nach einem geeigneten Kühlsystem abgeleitet werden. An dem der Eintrittsöffnung gegenüberliegenden Ende des Gefäfses ist eine Oeffnung für den Austritt des Bisulfates vorgesehen, welches im continuirlichen Strome abfliefst. Da die aus den einzelnen Abtheilungen abdestillirende Säure getrennt aufgefangen wird, so erhält man Säuren von verschiedenem Reinheitgrad und von verschiedener Stärke, was in den meisten Fällen erwünscht ist.

Als besonderer Vorzug des Verfahrens wird die sehr bedeutende Leistungsfähigkeit und der geringe Kohlenverbrauch hervorgehoben.

---

[1]) D. R.-P. 79645 v. 13. Sept. 1893; siehe auch Journ. of the Soc. of Chemical Industrie 1894, p. 323.

Obgleich sich ein abschliefsendes Urtheil über die Erfindung von Prentice noch nicht gewinnen läfst, so kann es doch nicht zweifelhaft sein, dafs dem neuen System ein brauchbarer Gedanke zu Grunde liegt und dafs der Apparat schon in seiner jetzigen Form alle Beachtung verdient.

Von den sonstigen Neuerungen auf dem Gebiete der Salpetersäurefabrikation ist noch ein Verfahren von Guttmann und Rohrmann[1]) erwähnenswerth, welches die directe Herstellung reiner Salpetersäure aus Chilisalpeter bezweckt und darin besteht, dafs während der Dauer der Destillation ein Luftstrom in den Dampfraum der Retorte eingeführt wird. Dadurch soll die Entfernung der Halogenverbindungen, sowie gleichzeitig die Ueberführung der niedrigen Oxyde des Stickstoffs in Salpetersäure bewirkt werden. Ob sich dieses Verfahren allgemeiner Eingang verschafft hat, ist bislang nicht bekannt geworden.

Auf die Zunahme des „Chlorgehaltes" der aus dem Chilisalpeter abdestillirenden Säuren mit steigender Temperatur hat Referent aufmerksam gemacht und zugleich gezeigt[2]), dafs die Ursache der Erscheinung in einem Gehalt des Chilisalpeter an Perchlorat zu suchen ist, auf welchen zuerst Beckurts hingewiesen hat[3]).

Weiterhin ist zu berichten, dafs Plath ein Patent[4]) auf die Construction einer Thonkühlschlange ertheilt worden ist, welche sich von der seither gebräuchlichen Form dadurch unterscheidet, dafs sie nicht, wie diese, fest mit dem sie tragenden Gestell verbunden, sondern lose auf Knaggen aufgelagert ist, wodurch die Neigung zum Reifsen aufgehoben werden soll. Wie sich von selbst ergiebt, können derartige Kühlschlangen auch für andere Fabrikationszweige in Betracht kommen.

Eine Tabelle über die Production und den Verbrauch von Salpetersäure im Deutschen Reiche ist von K. W. Jurisch bearbeitet worden.

Analyse: Zur Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten schlägt Gantter[5]) eine gasometrische Methode vor, welche darauf gegründet ist, dafs die Salpetersäure durch phosphorige Säure glatt zu salpetriger Säure reducirt wird, und dafs diese Säure beim Erhitzen ihres Ammoniumsalzes Stickstoff abscheidet.

---

[1]) D. R.-P. 73421 v. 24. Dec. 1891. — [2]) Chem.-Ztg. 1894, S. 1206. — [3]) Jahresbericht f. Chem. Technologie 1886, S. 305. Ueber den Nachweis von Perchlorat im Natronsalpeter siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 668. Auch Gooch und Kreider haben ein Verfahren zum Nachweis von Perchlorat bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten angegeben, welches darauf beruht, dafs Perchlorate beim Schmelzen mit Chlorzink Chlor entwickeln. Chloride haben keinen Einflufs; Chlorate und Nitrate werden zuvor in Chloride übergeführt. Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 13. — [4]) D. R.-P. 75441 v. 14. Febr. 1893. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 25.

Zum Messen des Stickstoffs bedient sich Gantter des von ihm construirten Gasvolumeters[1]; doch läfst sich zu demselben Zweck auch das Lunge'sche Gasvolumeter, zumal in seiner jetzigen vervollkommneten Gestalt benutzen[2]. Die betreffenden Operationen gestalten sich bei dem Gantter'schen Verfahren einfach und die Resultate sind, wie aus den mitgetheilten Beleganalysen hervorgeht, sehr genau.

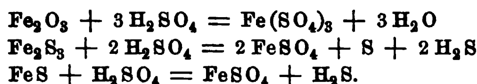
Aufserdem verdient bemerkt zu werden, dafs de Koninck[3] das verbesserte Schlösing'sche Verfahren wesentlich vereinfacht hat, so dafs es jetzt mit den anderen Methoden auch in dieser Hinsicht concurriren kann.

Als zur colorimetrischen Bestimmung minimaler Mengen Salpetersäure neben salpetriger Säure sehr geeignet bezeichnen Lunge und Lwoff[4] auf Grund einer eingehenden Prüfung der verschiedenen Methoden die Lösung von Brucin in concentrirter Schwefelsäure, während sie zur colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure eine Lösung von α-Naphylamin in Wasser und Eisessig, welcher eine bestimmte Menge Sulfanilsäure zuzusetzen ist, empfehlen.

Auch das Indol ist als sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure, speciell bei Wasseruntersuchungen, vorgeschlagen worden[5].

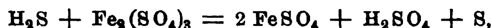
Schwefelsäure.

Schwefel und Kiese. Nach den Angaben von A. Buisine[6] spielen sich bei der Einwirkung von heifser 80proc. Schwefelsäure auf an der Luft unvollkommen gerösteten Pyrit neben und hinter einander folgende Reactionen ab:



$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Fe_2S_3 + 2H_2SO_4 = 2FeSO_4 + S + 2H_2S$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff wird jedoch nicht frei, sondern reducirt sofort das Ferrisulfat:



$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S,$$

während etwa im Ueberschufs vorhandener Schwefelwasserstoff mit der Schwefelsäure in Wechselwirkung tritt:



$$3H_2S + H_2SO_4 = 4S + 4H_2O.$$

---

[1] Dieses Jahrb. III. Jahrg., S. 344. — [2] Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 677; siehe auch Salomon, ibid. 1894 S. 687. — [3] Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, 200. — [4] Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 346. — [5] Chem.-Ztg. 1894, S. 364. — [6] D. R.-P. 73222 v. 16. Aug. 1893.

Als ausschliefsliche Reactionsproducte entstehen hiernach, abgesehen von etwas Wasserdampf etc., nur Schwefel und Ferrosulfat, deren Trennung keine Schwierigkeiten bietet. Zweifellos kommt dem Verfahren nur eine ganz locale Bedeutung zu; immerhin besitzt es aber gröfseres Interesse, als das von Bémelmans[1]) zur Darstellung von Schwefel aus schwefliger Säure vorgeschlagene, welches darin besteht, dafs man Röstgase im Gemisch mit Wasserstoffgas über glühende Kohlen leitet und dann das so erhaltene Schwefelwasserstoffgas mit schwefliger Säure bei ca. 100° zusammentreten läfst.

Mittheilungen über neue Röstverfahren liegen nicht vor; dagegen hat K. W. Jurisch eine Abhandlung über die in England zum Aufarbeiten kupferhaltender Schwefelkiesabbrände gebräuchliche Methode mit vollständigem Literaturnachweis veröffentlicht[2]).

Schweflige Säure. Während die Mehrzahl der nach dem Sulfitverfahren arbeitenden Zellstofffabriken die für die Sulfitlaugen erforderliche schweflige Säure selbst durch Abrösten von Schwefelkiesen erzeugt, finden es einzelne Etablissements in Folge localer Verhältnisse vortheilhafter, sich der comprimirten Säure zu bedienen, wie solche seit einigen Jahren im Grofsbetriebe nach dem Patent von Schröder und Hänisch[3]) direct aus Röstgasen gewonnen und in eisernen Cylindern in den Handel gebracht wird. Zur Herstellung der Calciumbisulfitlauge läfst man die vergaste Säure wie auch die Röstgase entweder auf Kalkstein wirken, welcher continuirlich von Wasser berieselt wird[4]), oder aber in Kalkmilch treten, welche sich in geeigneten Absorptionsapparaten befindet.

Von den für den letztgenannten Zweck vorgeschlagenen Apparaten verdient die neueste, ein System über und neben einander angeordneter Zellen darstellende Construction der Maschinenbauanstalt Golzern, vorm. Gottschald u. Nötzli[5]) besondere Beachtung, indem diese Vorrichtung auch zum Absorbiren der nach Beendigung des Processes aus den „Kochern“ abblasenden schwefligen Säure geeignet erscheint. Um den in den „Kochern“ resp. in der heifsen Zellstofflauge unter normalem Drucke zurückbleibenden Rest an schwefliger Säure zu gewinnen und wieder

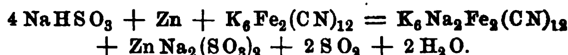
[1]) D. R.-P. 77 335. — [2]) Chem. Industr. 1894, S. 378. — [3]) D. R.-P. 26181, 27581, 36721; Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., 1, 263. — [4]) Die gröfste Verbreitung haben hölzerne Thürme gefunden, in welchen sich die Gase von unten nach oben bewegen, während das Wasser von oben über den in dem Thurme befindlichen Kalkstein herabrieselt. Eine Beschreibung eines derartigen Thurmes nebst Angabe der Betriebsresultate findet sich in Fischer-Wagner's Jahresber. d. Chem. Technologie 1891, S. 1149. — [5]) D. R.-P. 77069 v. 15. Sept. 1893.

nutzbar zu machen, haben Dürre u. Co.[1]) die Anwendung des Vacuums am Schlusse der Operation empfohlen.

Zweifellos läſst sich die freie schweflige Säure der Lauge durch Evacuiren des Kochgefäſses mit einem geringeren Brennmaterialaufwand als durch lang andauerndes Erhitzen entziehen und darf man deshalb wohl annehmen, daſs diese Arbeitsweise Eingang in die Sulfitcellulosenfabriken[2]) finden wird.

Die über andere Sulfite vorliegenden Mittheilungen beschränken sich auf eine Abhandlung von Andressen über die Zusammensetzung des käuflichen Natriumsulfits[3]) und auf eine Notiz von Ekker über die Bestimmung des Natriumbisulfits[4]). Nach Andressen enthält das käufliche Präparat, welches in groſsen Mengen zum Conserviren von photographischen organischen Entwicklern verwendet wird, nur etwa 85 Proc. $Na_2SO_3 + 7H_2O$. Daneben finden sich immer Sulfat und Carbonat, sowie basisch unterschwefelsaures Natrium, $Na_4S_2O_7$, welches als intermediäres Product der Oxydation des Sulfits beim Uebergange in Sulfat anzusehen ist.

Für die Bestimmung des Natriumbisulfits empfiehlt Ekker ein Titrirverfahren mittelst Ferricyankalium, welchem die durch nachstehende Gleichung ausgedrückte Umsetzung zu Grunde liegt:



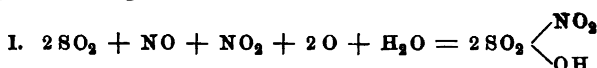
$$4NaHSO_3 + Zn + K_6Fe_2(CN)_{12} = K_6Na_2Fe_2(CN)_{12} + ZnNa_2(SO_3)_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Kammerproceſs. Der von Porschnew[5]) erbrachte Nachweis, daſs Salpetrigsäureanhydrid bei Temperaturen über -21^0 nicht existirt, sondern in ein, dritten Körpern gegenüber allerdings einheitlich reagirendes Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd zerfällt, hat Lunge[6]) veranlaſst, seine Theorie des

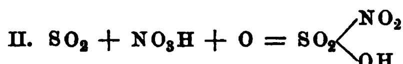
---

[1]) D. R.-P. 71942 v. 26. April 1893. — [2]) Die mehr oder weniger entsäuerten Endlaugen der Fabriken, welche bis zu 10 Proc. organischer Substanz in gelöster Form enthalten, werden in Ermangelung eines allgemeinen brauchbaren Reinigungsverfahrens gewöhnlich im ungereinigten Zustande den öffentlichen Wasserläufen zugeführt, in welchen sie sich allmählich unter Abscheidung algenartiger Gebilde zersetzen und so zu erheblichen Belästigungen Veranlassung geben. Die Versuche, die aus dem Holz extrahirten resp. aus dem Lignin entstandenen Substanzen, mit deren Untersuchung sich Lindsey u. Tollens (Liebig's Ann. 267, S. 341) beschäftigt haben, in nutzbarer Form zu gewinnen, sind bis jetzt im groſsen Ganzen erfolglos geblieben, wie auch die Zerstörung der gelösten Stoffe ein bislang ungelöstes Problem bildet (Ahrens, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 41). Vor Kurzem hat Wichelhaus (Chem. Industrie 1895, S. 51) mitgetheilt, dass durch längeres Absitzenlassen der neutralisirten Abwässer in groſsen Sammelteichen eine befriedigende Reinigüng erzielt worden ist. Ueber die von Opl, D. R.-P. 75351 v. 19. Mai 1893 vorgeschlagene Verwendung der Laugen zum Gerben von Häuten liegen keine sonstigen Mittheilungen vor. — [3]) Photograph. Correspond. 1894, S. 211. — [4]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1894, p. 36. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 214, 1894. — [6]) Ibid. S. 209.

Bleikammerprocesses in einzelnen, übrigens nicht wesentlichen Punkten zu modificiren. Nach Lunge's Auffassung mufs jetzt auf Grund der Ergebnisse der Porschnew'schen Arbeit der Vorgang bei der Bildung der intermediären Nitrosylschwefelsäure unter Mitwirkung von „Salpetrigsäureanhydrid" durch eine der beiden[1]) Gleichungen:

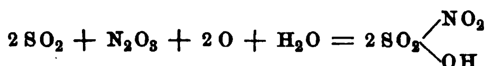


$$\text{I.}\quad 2\,SO_2 + NO + NO_2 + 2\,O + H_2O = 2\,SO_2\left\langle\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right.$$



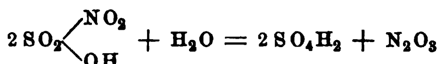
$$\text{II.}\quad SO_2 + NO_3H + O = SO_2\left\langle\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right.$$

statt durch die ältere Gleichung:



$$2\,SO_2 + N_2O_3 + 2\,O + H_2O = 2\,SO_2\left\langle\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right.$$

ausgedrückt werden. Dagegen bleibt der der Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch Wasser entsprechende Ausdruck:



$$2\,SO_2\left\langle\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right. + H_2O = 2\,SO_4H_2 + N_2O_3$$

bestehen und erleidet nur insofern eine Erweiterung, als N_2O_3 sofort in $NO + NO_2$ zerfällt oder unter Wasseraufnahme in NO_3H übergeht. Im Uebrigen bedarf die Lunge'sche Theorie keiner Aenderung, wie sich auch für den Betrieb der Bleikammer aus den angeführten Arbeiten keine neuen Gesichtspunkte ergeben.

Besonderes Interesse beansprucht vom technischen Standpunkte aus eine Notiz de Boissieu's über den von Barbier erfundenen Apparat zur Schwefelsäurefabrikation, durch welchen die Anwendung von Bleikammern umgangen werden soll[2]).

In Anbetracht der Thatsache, dafs von den verschiedenen, als Ersatz für die Kammern vorgeschlagenen Vorrichtungen bis jetzt keine einen dauernden Erfolg aufzuweisen hat[3]) und dafs die Barbier'sche Construction im Princip nicht neu ist, enthält sich Referent vorläufig des Urtheils über den Werth der betreffenden Erfindung und beschränkt sich auf die auszugsweise Wiedergabe der de Boissieu'schen Mittheilungen, welchen jedoch bedauerlicher Weise ziffernmäfsige Betriebsresnltate nicht zu entnehmen sind. Im Wesentlichen besteht der Apparat aus drei mit einander verbundenen, aus säurebeständigem Material hergestellten und mit

[1]) Auch die Annahme, dafs beide Gleichungen neben einander verlaufen, ist zulässig. — [2]) Bull. de la Soc. Chim. de Paris (3) **11**, 726. — [3]) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl. **1**, 345, 800.

Blei ummantelten Reactionsthürmen von mäfsigen Dimensionen. Diese Thürme sind ihrer ganzen Höhe nach mit eigenartigen kleinen Hohlkörpern aus Thon ausgesetzt und ruhen mit ihrer Basis auf drei cascadenförmig über einander angeordneten flachen Bassins auf. Die von den Kiesöfen kommenden Röstgase erhitzen zunächst diese mit Ueberläufen versehenen Bassins und bewirken so neben der Denitrirung eine continuirliche Concentration der aus den Thürmen herabrieselnden Säure. Die Gase durchstreichen dann die drei Thürme der Reihe nach und treffen in dem ersten mit verdünnter Salpetersäure, in den beiden anderen mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, worauf die Abgase aus dem System, dessen Temperatur zwischen 60 bis 90° schwankt, austreten. Ob hierbei die „Stickoxyde" vollkommen im Apparate zurückgehalten werden, mufs freilich dahin gestellt bleiben. Nach de Boissieu's Angaben sind jedoch die Leistungen des Apparates in jeder Hinsicht sehr zufriedenstellend und steht demselben seines Erachtens eine grofse Zukunft bevor.

Concentration. Die in dieser Richtung gemachten Vorschläge beziehen sich auf ganz unwesentliche Abänderungen bekannter Vorrichtungen[1]), auf die Anwendung eines mit heifsen Röstgasen betriebenen, dem Gloverthurm ähnlichen Concentrationsapparates[2]), sowie auf ein Verfahren, durch welches Gefäfse aus Blei gegen die Einwirkung heifser concentrirter Schwefelsäure geschützt werden sollen[3]). Die erstgenannten Neuerungen sind ohne allgemeineres Interesse; in Bezug auf das letztgenannte Verfahren ist zu bemerken, dafs zur Abscheidung des von dem Erfinder der Säure während des Erhitzens zugesetzten Bleisulfats besondere in der Patentschrift nicht berücksichtigte Einrichtungen erforderlich sind, wodurch der Werth der Erfindung vollständig in Frage gestellt wird.

Die verschiedenen in Nordamerika gebräuchlichen Concentrationssysteme sind mit eingehender Berücksichtigung der ganz oder theilweise aus Gufseisen bestehenden Apparate von Lunge auf Grund eigener Anschauung in seinen Notizen über Schwefelsäurefabrikation in Amerika beschrieben worden, auf welche verwiesen werden mufs[4]).

Ein Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit zur Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie zur gleichzeitigen Ermittelung ihres Arsengehaltes ist von Jannasch[5]) ausgearbeitet

---

[1]) J. Levinstein, D. R.-P. 76407 v. 8. Dec. 1893 und D. R.-P. 77331. — [2]) 3. Juni 1893. — [3]) Falding, D. R.-P. 76691 v. 20. Sept. 1893. — W. Wolters, D. R.-P. 73689 v. 11. Juni 1893. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 133. — [5]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 6, 303.

worden. Dasselbe beruht auf der Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffstrome und der darauf folgenden Verflüchtigung des Arsens im Salzsäurestrome. Zur Absorption der schwefligen Säure dient mit Salpetersäure versetztes Wasserstoffsuperoxyd; das Arsen, wird schliefslich in Form von Arseniat isolirt.

Bei dem gewöhnlichen Concentrationsverfahren wird der Säure, bevor sie in die Platingefäfse gelangt, eine geringe Menge Ammonsulfat zugesetzt, um etwa vorhandene, das Platin bei hoher Temperatur immerhin etwas angreifende Stickstoffsäuren zu zersetzen und so der Corrosion des Metalles vorzubeugen. Lunge und Abenius haben nun gezeigt[1]), dafs Salpetersäure auf diese Weise nicht mit Sicherheit entfernt werden kann, wogegen salpetrige Säure resp. Nitrosylschwefelsäure durch das angegebene Mittel schnell und vollständig zerstört wird.

Analyse. Zum Aufschliefsen der Pyrite empfiehlt Glaser[2]) das schon früher von Hempel zu diesem Zwecke vorgeschlagene Natriumsuperoxyd, während Gladding[3]) die Behandlung der Kiese mit einer Lösung von Brom in Bromkaliumflüssigkeit unter Zusatz von Salpetersäure vorschreibt.

In Bezug auf Methoden zur Bestimmung des Schwefels in den Zinkblenden liegen Mittheilungen von Jensch[4]) und von Fr. Meyer[5]) vor.

Perschwefelsäure. Neben dem bereits im dritten Jahrgang, S. 348 erwähnten Ammoniumsalz der Perschwefelsäure gelangt jetzt auch das weit löslichere Natriumsalz dieser Säure in den Handel; doch ist bislang nicht bekannt geworden, ob es thatsächlich zu den in der Patentschrift angegebenen Zwecken Verwendung findet[6]).

Neuerdings hat Referent gefunden, dafs das Ammoniumpersulfat als kräftiger Depolarisator dienen kann. Eine Kette Pt | $(NH_4)_2J_2O_8$ | H_2SO_4 | Zn zeigte eine elektromotorische Kraft von ca. 1,9 Volt. Auch die Verwendung des Persulfats zu Secundärelementen erscheint möglich.

IV. Alkaliindustrie.

Elektrolyse der Alkalichloride. Die im verflossenen Jahre bekannt gewordenen Neuerungen in der Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride behufs Gewinnung von Alkalihydrat und Chlor beziehen sich überwiegend auf die Construction von

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 608. — [2]) Chemiker-Ztg. 1894, S. 1448. — [3]) Chem.-Ztg. Repertorium 1894, S. 194. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 155. — [5]) Ibid., S. 391. — [6]) Löwenherz, D. R.-P. 77340 v. 13. Jan. 1894. Ueber die Bildungsweise der Perschwefelsäure siehe auch Elbs u. Schönherr, Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie, I. Jahrg., S. 417.

Zersetzungsgefäfsen [1]), von Diaphragmen [2]), von Anoden [3]) und von Vorrichtungen, welche eine Circulation der Flüssigkeiten [4]) in den Bädern bezwecken.

Ob und inwieweit die betreffenden Erfindungen thatsächlich zur Ausführung gelangt sind resp. sich technisch brauchbar erweisen, ist aus der Literatur nicht zu entnehmen, und da aufserdem keine derselben vom chemischen Standpunkte aus Interesse besitzt, so glaubt Referent von einer Einzelbesprechung der bezüglichen Patentschriften oder Abhandlungen absehen zu sollen [5]).

Was den heutigen Stand der elektrolytischen Soda- und Chlorkalkfabrikation im Allgemeinen anbelangt, so hat sich derselbe dem in den früheren Jahrgängen skizzirten gegenüber nicht verändert. Das Problem der Zerlegung wässeriger Salzlösungen mit Hülfe des Stromes ist als vollkommen gelöst zu betrachten. Wenn trotzdem elektrolytisch hergestellte Soda auch heute noch nicht in den Handel kommt, so erklärt sich diese Thatsache durch die nachstehend angeführten Gründe:

Bei der Elektrolyse des Chlornatriums erhält man bekanntlich ohne weiteres Zuthun Natronlauge, welche durch blofses Concentriren ziemlich hochprocentiges Natronhydrat liefert, wenn man das während des Eindampfens ausfallende Kochsalz entfernt. Da nun das Natronhydrat erheblich höher im Preise steht, als das Carbonat, welches aus der Lauge nur durch eine, Kosten verursachende Behandlung mit Kohlensäure gewonnen werden kann, so erscheint es irrationell, Carbonat zu fabriciren, so lange das werthvollere Aetznatron flott abgesetzt werden kann. Erst wenn sich dieses Präparat nicht mehr als solches unterbringen läfst, würde man ernstlich daran denken müssen, einen Schritt weiter zu gehen; vorläufig ist jedoch ein directer Concurrenzkampf zwischen elektrolytischer und Ammoniaksoda nicht zu erwarten. Indirect wird allerdings die Ammoniaksodafabrikation durch das elektrolytische Verfahren mit der Zeit Abbruch erleiden, jedoch voraussichtlich nur insofern, als man Ammoniaksoda nicht mehr caustificiren,

---

[1]) Soc. Outhenin Chalandre Fils et Co., D. R.-P. 73964 vom 26. Aug. 1893; Andreoli, D. R.-P. 75033 vom 20. Juni 1893; Craney, D. R.-P. 75917 vom 9. Mai 1893; Hargreaves, D. R.-P. 76047 vom 29. Sept. 1893; D. R.-P. 77064 vom 7. Juni 1893. — [2]) Zeitschr. f. Elektrotechnik 1894, S. 77. — [3]) Spilker, D. R.-P. 73221 vom 29. Juli 1893. — [4]) Schoop, Zeitschr. f. Elektrotechnik u. f. Elektrochemie, 1. Jahrg. 1894, S. 349; Craney, D. R.-P. 77349 vom 9. Mai 1893; Bell, D. R.-P. 78146 vom 31. Oct. 1893. — [5]) Die auf diesen Gegenstand bezügliche Literatur befindet sich in der seit dem 1. April 1894 erscheinenden Zeitschrift für Elektrotechnik und für Elektrochemie, deren der Elektrochemie gewidmete Abtheilung von Borchers unter Mitwirkung von Ostwald redigirt wird. Eine sehr beachtenswerthe Zusammenstellung der bis jetzt auf technisch-elektrochemischem Gebiete erzielten Resultate hat Elbs (Chem.-Ztg. 1894, S. 1563, 1585, 1615, 1637) veröffentlicht.

sondern den ganzen Bedarf an Natronhydrat durch das auf elektrolytischem Wege gewonnene Product decken wird.

In der Pottaschefabrikation hat sich eine Wendung in diesem Sinne bereits vollzogen; das elektrolytische Kalihydrat hat — wenigstens in Deutschland — die Pottasche beinahe in allen Fällen verdrängt, in welchen letztere in Form von Kalihydrat zur Verwendung kam. Dieser Sachverhalt erklärt sich dadurch, dafs in diesem Falle die Verhältnisse für die elektrolytische Arbeitsweise ganz besonders günstig liegen. Einerseits ist der specifische Widerstand einer Chlorkaliumlösung kleiner als derjenige einer Chlornatriumlösung von gleichem Procentgehalt, und andererseits hat das Kalium ein gröfseres elektrochemisches Aequivalent als das Natrium; die durch ein Coulomb erzeugte Menge von Kalihydrat verhält sich zu der durch dieselbe Elektricitätsmenge producirten Menge von Natronhydrat wie 56 : 40, während die Quantität des abgeschiedenen Chlors in beiden Fällen die gleiche ist. Hieraus erhellt ohne Weiteres, dafs die Rentabilität einer elektrolytischen Aetzkalifabrik von vornherein gesicherter ist, als die Rentabilität einer Aetznatronfabrik. Zweifellos wird durch die Elektrolyse die Pottaschefabrikation mit der Zeit so gut wie vollständig lahm gelegt werden, da die Schmierseife- und Oxalsäurefabriken, welche das weitaus gröfste Quantum consumiren, die Pottasche nicht als solche, sondern im caustificirten Zustande verwenden. Im Uebrigen kann mit einer Anlage der erstgenannten Art jederzeit Aetznatron producirt werden, ohne dafs eine Aenderung der Einrichtung erforderlich ist.

Was die mit der Kali- oder Natronhydratfabrikation zusammenhängende Gewinnung von Chlor, Hypochlorit oder Chlorat betrifft, so bleibt, da die Art und Weise der Ableitung und Verwendung des elektrolytischen Chlorgases keine Besonderheiten bietet, nur die Herstellung von Bleichflüssigkeiten, sowie von Kaliumchlorat zu besprechen.

Die Bildung von Hypochloriten bei der Elektrolyse von Chlormetallen unter Zugabe von Alkali oder Erdalkali zu der Anodenflüssigkeit ist von Lambert[1]), sowie von Oettel[2]) eingehend studirt worden und gelangen beide Forscher übereinstimmend zu dem Resultat, dafs an bleichendem Chlor reiche Laugen auf elektrolytischem Wege nicht erhalten werden können[3]). Diese Thatsache ist von einiger Bedeutung für die elektrolytischen Bleichverfahren, wie solche schon längere Zeit von Hermite und neuerdings von Kellner[4]) empfohlen worden sind.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. de Paris (3) 11, 56. — [2]) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, S. 354. — [3]) Bei längerer Einwirkung des Stromes tritt eine Zersetzung in dem Sinne ein, dafs unter Entwickelung von Sauerstoffgas Chlormetall und Chlorat entsteht. — [4]) D. R.-P. 76115 vom 20. April 1893; D. R.-P. 77128 vom 23. Sept. 1893.

Die Angaben, welche über den von Gebauer-Knöfler zum Bleichen von Baumwollwaaren construirten Apparat vorliegen, lauten nicht ungünstig [1]); ebenso werden auch die Leistungen des Verfahrens von Siemens und Halske bezw. Keferstein zum Bleichen von baumwollenen Gespinnsten und Geweben, welches in einer Combination von Chlor- und Ozonbleiche besteht, als befriedigend bezeichnet [2]). Dagegen stehen zuverlässige Mittheilungen, ob und inwieweit sich elektrolytische Bleichverfahren im deutschen Zellstoff- und Papierfabriken eingeführt haben, noch aus.

In Bezug auf das Kaliumchlorat ist Folgendes zu berichten: Fabrikmäfsig ist Kaliumchlorat durch Elektrolyse zuerst von Gall und de Montlaur auf Grund eines im Jahre 1886 ertheilten französischen Patentes hergestellt werden. Nach Beendigung der Vorversuche wurde ein grofses Etablissement in Vallorbes erbaut, welches seit Juni 1890 in Betrieb ist und welches von Anfang an täglich ca. 1000 kg Chlorat mit Hülfe von 1000 Pferdekräften fertig gestellt hat. Seitdem sind in St. Jeanne de Maurienne (Savoyen), sowie in Mansboc (Schweden) weitere Anlagen dieser Art entstanden, welche wie die erstgenannte die motorische Kraft grofsen Wasserfällen entnehmen. Das in diesen Fabriken benutzte Verfahren basirt auf der Entdeckung Kolbe's und besteht darin, dafs man eine wässerige concentrirte Chlorkaliumlösung unter Verwendung einer Anode aus Platin oder aus Iridiumplatin und einer Kathode aus Nickel oder aus Eisen bei 45 bis 55° derart der Elektrolyse unterwirft, dafs die die Elektroden umgebenden Flüssigkeiten durch ein Diaphragma verhindert werden, sich von selbst zu mischen. Die an der Kathode entstehende Kalilösung wird während des Durchleitens des Stromes durch das Bad allmählich durch eine besondere Vorrichtung nach der Anode geführt, wo sich das Chlorat bei einer bestimmten Concentration ausscheidet, zu Boden fällt und ausgeschöpft wird [3]).

In der neuesten Zeit ist der Procefs resp. die Apparatur durch Oettel sehr wesentlich vereinfacht worden. Dieser Forscher hat bei Gelegenheit einer sehr gründlichen Studie über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen [4]) gefunden, dafs bei der Elektrolyse von Chlorkalium ohne Benutzung eines Diaphragmas in stark alkalischer Lösung direct

---

[1]) Elektrochemische Zeitschr. 1894, S. 8. — [2]) D. R.-P. 77117 vom 12. August 1892. — [3]) Korda, Moniteur scientifique (4) 3, 502 (Juliheft 1894). In dieser Notiz finden sich auch eingehende Mittheilungen über die Art der elektrischen Installation in Vallorbes, sowie über die Kosten der Anlage. Genauere Angaben über den Einflufs der Concentration, der Stromdichte etc. auf die Chloratausbeute sind vom Referenten in Gemeinschaft mit Naschold gemacht worden (Chem.-Ztg. 1894, S. 857). — [4]) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie, 1. Jahrg., S. 354, 474.

Chlorat gebildet wird, ohne dafs Hypochlorit auftritt. Da sich in Folge dessen resp. bei geeigneter Stromdichte die Reductionswirkung des Stromes nur in ganz untergeordnetem Mafse äufsert, so kann in der That gänzlich auf eine Membran verzichtet werden, wodurch sich der ganze Procefs zu einer ebenso eleganten wie einfachen Operation gestaltet. Bei einer Badspannung von 3,3 Volt und einer Stromausbeute von 52 Proc. ergiebt sich für die Stunde und für die Pferdekraft (736 Volt Ampère) eine Production von 88,14 g Kaliumchlorat oder ein Aufwand von $11^1/_3$ Pferdekraftständen für 1 kg Chlorat. Damit ist das Schicksal der alten Chloratmethoden als endgültig besiegelt anzusehen; in absehbarer Zeit wird der gesammte Bedarf an diesem Salz zweifellos auf elektrolytischem Wege gedeckt werden!

Im Anschlufs an die Elektrolyse der Alkalisalze ist noch zu erwähnen, dafs Vautin[1]) vorgeschlagen hat, geschmolzenes Chlornatrium unter Verwendung einer Kathode aus flüssigem Blei (oder Zinn) zu zerlegen und die zunächst erhaltene Legirung von Natrium mit Blei (oder Zinn) mit Wasser zu behandeln. Abgesehen davon, dafs auf diese Weise keine reine Natronlauge erhalten werden kann, leidet das Verfahren auch an dem Uebelstande, dafs die als Anoden dienenden Kohlenstäbe sehr rasch abgenutzt werden, so dafs dasselbe nicht ernstlich mit dem „nassen" Verfahren zu concurriren vermag.

Ammoniaksoda. Ueber die Betriebsergebnisse und über den Materialverbrauch in den Ammoniaksodafabriken hat Schreib[2]) eine Abhandlung veröffentlicht, welcher zu entnehmen ist, dafs man heute in gut geleiteten Etablissements für 100 kg calcinirte Soda nicht mehr als 190 kg Steinsalz, 170 kg Kalkstein, 14 kg Koks zum Brennen des Kalkes, 90 kg Kohle und 0,75 kg Ammonsulfat bedarf. Zu den durch den Materialaufwand bedingten Ausgaben kommen noch die Kosten für Reparaturen, Löhne, Amortisation, Verwaltung etc., welche durchschnittlich zu 3 Mk. für das angegebene Quantum veranschlagt werden können. Der aus diesen Zahlen sich ergebende niedrige Gestehungsprocefs sichert der Ammoniaksodafabrikation nach der Ansicht von Schreib[3]) lange Zeit hinaus eine gewisse Ueberlegenheit über alle anderen Verfahren einschliefslich des elektrolytischen. Neuerungen, welche sich auf die einzelnen Stadien der Fabrikation beziehen, sind nur in geringer Zahl bekannt geworden.

---

1) D. R.-P. 78001 vom 9. Jan. 1894. — 2) Chem.-Ztg. 1894, S. 1951. — 3) Dieser Auffassung tritt Referent bei.

Dafs das der Firma Behnke und Chemische Fabrik, vorm. Hell u. Sthamer ertheilte Patent[1]) auf einen Apparat zur Gewinnung von reiner Kohlensäure aus Feuergasen in irgend einem Zusammenhang mit der Ammoniaksodafabrikation steht, erscheint zweifelhaft; dagegen ist der von der Société Marchéville construirte Calcinirapparat[2]) speciell für Ammoniaksoda bestimmt und entspricht, soviel verlautet, seinem Zwecke in ziemlich befriedigender Weise.

Die übrigen Patentschriften, welche die Gewinnung von Alkali resp. Alkalicarbonat zum Gegenstande haben, sind augenblicklich von untergeordnetem Interesse und deshalb nicht in den Bericht einbezogen worden[3]).

Salzsäure. Die auf diesem Gebiete vorliegenden Mittheilungen beziehen sich auf ein Verfahren[4]), um solche Salzsorten, welche bei der Vorbehandlung für das Hargreaves-Verfahren undurchdringliche Kuchen liefern, in eine für den genannten Procefs geeignete Form zu bringen, und weiterhin auf Erfahrungen, welche in der Praxis mit dem Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurm bei seiner Verwendung zur Salzsäurecondensation gemacht worden sind. Die bezüglichen Angaben lauten aufserordentlich günstig[5]).

Der gröfsere Theil der producirten Salzsäure dient zur Zeit noch zur Herstellung von Chlor; doch wird sich dieses Verhältnifs sehr bald ändern, indem die elektrolytische Chlorgewinnung aus Chloralkalien mit der Zeit alle anderen Verfahren verdrängt. Die Production an Salzsäure wird sich in der Folge dann auf die beim Sulfatbetriebe abfallenden Quantitäten beschränken, welche annähernd zur Deckung des sonstigen Bedarfs ausreichen. Dafs speciell der Weldonprocefs, welcher für 100 kg Chlorgas einen Aufwand von 1200 kg Salzsäure (20° B), 75 kg Kalkstein, 200 kg Aetzkalk und 2 kg Braunstein[6]) erfordert, nicht mit der „Elektrolyse“

---

[1]) D. R.-P. 76130 vom 29. Juli 1892. Vermuthlich soll die Kohlensäure, welche mittelst Sodalösung aus den Feuergasen absorbirt und durch Erhitzen der entstandenen Bicarbonatlösung wieder in Freiheit gesetzt wird, zur Gewinnung von flüssiger Kohlensäure dienen. — [2]) D. R.-P. 77390. — [3]) v. Hardtmuth u. Benze, D. R.-P. 74937 vom 3. Oct. 1893; D. R.-P. 74976 vom 14. April 1893; D. R.-P. 75272 vom 23. April 1893; Lyte, D. R.-P. 74538 vom 17. Aug. 1893; Lunge u. Lyte, D. R.-P. 74487 vom 10. Aug. 1893; D. R.-P. 74534 vom 10. Aug. 1893; Claus, D. R.-P. 72642 vom 25. Dec. 1891; Deutsche Solvaywerke, D. R.-P. 73716 vom 29. Sept. 1893. — [4]) Chem. Fabr. Rhenania, D. R.-P. 73611. Man setzt dem Salz vor dem Befeuchten Kohle, Torf oder Sägespäne zu und formt dann Kuchen. — [5]) Lasche, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 610; s. a. Lunge, ibid. 1894, S. 615. — [6]) Als Ersatz für verloren gehenden Manganschlamm. Aufser dem Materialaufwand betragen die Kosten der Reperatur, der Löhne und der Amortisation ca. 5 Mk. für 100 kg Chlor.

concurriren kann, ist als feststehend anzusehen. Für den Deaconprocefs mögen die Verhältnisse etwas günstiger liegen; doch ist auch hier der endliche Ausgang des Concurrenzkampfes nicht zweifelhaft.

Zum Weldonprocefs ist noch zu bemerken, dafs Wiernik[1]) die Rolle, welche das Chlorcalcium bei der Bildung der „steifen" Chargen spielt, aufzuhellen versucht hat, ohne dafs es ihm jedoch gelungen ist, eine Formel für die „verkittende Substanz" abzuleiten.

Auf neue Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus Salzsäure mit Hülfe von Salpetersäure und Schwefelsäure sind R. Scott, sowie dem Verein Chemischer Fabriken Mannheim Patente[2]) ertheilt worden, welche jedoch kein allgemeines Interesse besitzen.

Literatur. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. 2. Auflage. 2. Band. Braunschweig 1894. In dem 803 Seiten starken Bande ist das Sulfat, die Salzsäure und das Leblancsodaverfahren einschliefslich der caustischen Soda und der Schwefelregeneration nach dem heutigen Stande der Technik beschrieben. Das Ammoniaksodaverfahren, die übrigen Verfahren und Vorschläge für Sodafabrikation, die Elektrolyse und die Industrie des Chlors sollen den 3. Band des Werkes ausfüllen.

Parnicke, Die maschinellen Hülfsmittel der chemischen Technik. Frankfurt a. M. 1894.

V. Kaliindustrie.

Während die Resultate der Kalisalzbohrungen im Werrathale bis jetzt nicht den gehegten Erwartungen entsprochen haben[3]), sind dagegen die im Herzogthume Braunschweig und in der Provinz Hannover neuerdings gemachten Kalifunde von grofser Bedeutung.

Was zunächst die braunschweigischen Vorkommen betrifft, so ist im Laufe des verflossenen Jahres — nachdem bereits im Vorjahre Kalisalze bei Jerxheim gefunden worden waren — am Südabhange des Gebirgszuges Asse bei Remlingen ein Lager hochprocentiger Kalisalze erschlossen worden, welches an einer Stelle eine Mächtigkeit von 73 m, an einer anderen, in einiger Entfernung davon befindlichen eine solche von ca. 100 m aufweist.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 257. — [2]) D. R.-P. 73962 vom 27. Juli 1893; D. R.-P. 78348 vom 6. Febr. 1894. — [3]) Chem.-Ztg. 1894, S. 882.

In Bezug auf die hannoverschen Vorkommmen, von welchen einzelne als nicht abbauwürdig anzusehen sind[1]), ist bemerkenswerth, dafs die Lagerstätten innerhalb des hannoverschen Gebietes nicht, wie man bisher angenommen hatte, in einem einzigen geognostischen Niveau liegen, sondern in mehreren über einander liegenden Niveaus eingelagert sind[2]).

Ob durch die neuen Funde der Preis der Kalisalze beeinflufst werden wird, läfst sich zur Zeit noch nicht beurtheilen; auch steht vorläufig noch nicht fest, ob die späterhin zu fördernden Rohsalze als solche dem Verkehr zugeführt werden oder ob mit der Förderung eine Aufarbeitung auf Chlorkalium resp. Kaliumsulfat verbunden werden wird.

Die Gesammtförderung an Kalisalzen betrug im Jahre 1893 1526 t im Werthe von 20 Millionen Mark; die Production an Chlorkalium erreichte die Höhe von 137,2 t im Werthe von 17 Millionen Mark.

Neue Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium resp. Kaliumsulfat aus den Rohsalzen sind nicht bekannt geworden; dagegen stellt die allgemeinere Einführung von Vacuumverdampfapparaten in den Kalisalzfabriken einen sehr beachtenswerthen Fortschritt dar.

Unter den in Betracht kommenden Constructionen verdient die von L. Kaufmann[3]) vorgeschlagene besondere Beachtung, da sie eine sehr hohe Verdampfung ermöglicht und die ausfallenden Salze ohne Störung des Vacuums abzuführen erlaubt. Aufserdem ist auch die Anwendung eines warmen Luftstromes, welcher der in einem Behälter fein zerstäubten Flüssigkeit entgegengeführt wird, zum Concentriren von salzausscheidenden Laugen empfohlen worden[4]); doch haben sich auf diesem Princip beruhende Apparate keinen Eingang in die Stafsfurter Fabriken zu verschaffen vermocht.

Was die übrigen Kalisalze betrifft, so ist bezüglich der Pottasche zu berichten, dafs das Engels'sche Verfahren zur directen Herstellung dieses Productes aus Chlorkalium[5]) sich mehr und

---

[1]) Chem. Industrie 1894, S. 408. — [2]) Die Verbreitung des Stein- bezw. Kalisalzlagers in Norddeutschland und die geschichtliche Entwickelung der Kaliindustrie bespricht Kralíc, Ritter von Wojnarowsky in einer kleinen, mit Abbildungen, Ansichten und Karten versehenen Broschüre. Magdeburg 1894. — [3]) D. R.-P. 75421 vom 14. Oct. 1893; Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1892, S. 805. Die betreffenden Apparate werden bereits mit grofsem Erfolge zum Concentriren von Natronlaugen verschiedener Provenienz auf 50° B., zum Eindampfen von Chromatlaugen etc. benutzt. — [4]) Cantenot, D. R.-P. 76546 vom 24. Dec. 1893. — [5]) Dieses Jahrbuch, 1. Jahrg., S. 328. Ein Verfahren zur Reinigung von Rübenpottasche, auf deren Gehalt an Stickstoffverbindungen Bernheimer (Chem.-Ztg. 1894, S. 742) aufmerksam macht, ist der Société Waché Locoge et Co. patentirt worden. (D. R.-P. 77182 vom 1. Sept. 1893).

mehr bewährt, während in Bezug auf den Kalisalpeter Mittheilungen von Hellich[1]), Häufsermann[2]) und Panaotović[3]) vorliegen, welche den Gehalt dieses Präparates an Perchlorat zum Gegenstande haben.

Schliefslilch ist an dieser Stelle noch des am 7. Juni 1884 erfolgten Todes von Dr. H. Grünberg zu gedenken, dessen Name mit der deutschen Kaliindustrie als eines ihrer Begründer dauernd verknüpft bleiben wird.

VI. Düngerindustrie.

Stickstoffdünger.

a) Nitratstickstoff. Die Mittheilungen Fröhlich's über die Bildung von Salpetersäure resp. Nitrat aus ozonisirter Luft besitzen für absehbare Zeit nur ein theoretisches Interesse, indem schon wegen des niedrigen Preises des Chilisalpeters (ca. 20 Mk. pro 100 kg) irgend ein synthetischer Weg für die Gewinnung dieses Productes vorläufig überhaupt nicht in Frage kommen kann[4]).

In Bezug auf neue Salpeterfunde ist zu berichten, dafs nach der Tagespresse entnommenen Notizen in der von den Cordilleren durchzogenen südamerikanischen Republik Columbien ausgedehnte Ablagerungen eines der Caliche ähnlichen Minerals entdeckt worden sind, welches einen durchschnittlichen Gehalt von 11 bis 12 Proc. Natronsalpeter zeigen soll.

Dafs die etwaige Ausbeutung dieser Lager auf den Preis des Natronsalpeters von Einflufs sein wird, steht angesichts der bedeutenden chilenischen Production, welche für 1894 auf 10,5 Millionen Mark veranschlagt wird und noch steigerungsfähig ist, nicht zu erwarten.

Auf die grofse Verbreitung eines sehr nitrat- und nitritreichen Thones (sog. Marug) in Oberägypten, sowie auf die Bedeutung dieses Materials für die Bodencultur in den betreffenden Districten hat Sickenberger[5]) aufmerksam gemacht und zugleich eine den örtlichen Verhältnissen angepafste Hypothese über den Nitrificationsvorgang entwickelt, welche jedoch noch weiterer Abklärung bedarf. Neuerdings ist auch in den Rübenböden des russischen Gouvernements Tschernigow ein relativ hoher Gehalt an Nitraten constatirt worden, und hat man dort in einzelnen Zuckerfabriken Nitrate aus der Melasse abgeschieden[6]).

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894, S. 485. — [2]) Ibid. 1894, S. 1206. — [3]) Ibid. 1894, S. 1567. — [4]) Bericht über die 1. Jahresversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft, S. 34. — [5]) Chem.-Ztg. 1894, S. 1157. — [6]) Nach Chem.-Ztg. Repert. 1894, S. 65.

b) Ammoniakstickstoff. In der Absicht, Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Verfahren zu gewinnen, welche eine Erhöhung der Ammoniakausbeute bei der trockenen Destillation der Brennstoffe bezwecken, hat H. Tichauer[1]) zunächst den Stickstoffgehalt des Torfs, der Braunkohle etc. bestimmt und in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtern gefunden, dafs derselbe zwischen 1 bis 2 Proc. — auf brennbare Substanz berechnet — schwankt. Weiterhin hat Tichauer nachgewiesen, dafs die jüngeren Brennstoffe relativ gröfsere Mengen von flüchtigem Stickstoff in Form von Ammoniak geben, als die älteren, sowie dafs die Ausbeute an Ammoniak im Allgemeinen zwischen 13 bis 24 Proc. des Stickstoffgehaltes beträgt und nur beim Torf auf 35 Proc. ansteigt. Als geeignetstes Mittel, um den im Koke zurückgehaltenen Stickstoff in Form von Ammoniak abzuscheiden, hat sich die Behandlung der Koke mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 800 bis 900° erwiesen, wobei 85 Proc. des Stickstoffgehaltes als Ammoniak entweichen. Durch eine entsprechende Verwerthung dieses Ergebnisses im Kokereibetriebe und in der Leuchtgasfabrikation würde sich nach Ansicht Tichauer's die seitherige Ausbeute an Ammoniak mit Leichtigkeit verdoppeln lassen und ist nur zu wünschen, dafs Versuche in gröfserem Mafsstabe die Richtigkeit dieser Anschauung bestätigen. Neue Quellen für Ammoniak sind im verflossenen Berichtsjahre nicht bekannt geworden[2]).

Im Anschlufs an das Ammoniak mögen die wenigen Ammoniakverbindungen besprochen werden, über welche neue Angaben vorliegen.

Zum Zweck der Gewinnung rhodanfreier Ammoniaksalze empfiehlt Blochmann[3]), die Lösungen der rohen Salze, insbesondere des Sulfats, mit Chlorwasser oder Hypochlorit zu behandeln, wodurch eine vollkommene Zerstörung der Rhodanverbindungen erzielt werden soll.

Weiterhin macht L. L. de Koninck[4]) darauf aufmerksam, dafs jetzt das Ammoniumcarbonat in zwei verschiedenen Formen in den Handel gebracht wird, von welchen die eine dem Bicarbonat, die andere dem Sesquicarbonat entspricht, und schliefslich schlagen Schulte und Sapp[5]) vor, zur Gewinnung von Cyanammonium Kohlenwasserstoffe im Gemenge mit Ammoniakgas über glühende

---

[1]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1894, S. 363. — [2]) Der Vorschlag Fouler's (D. R.-P. 76724 vom 1. März 1894; Zusatzpatent zu 75610 und 57254), Natronsalpeter mit Kohlenwasserstoffen behufs Gewinnung von Ammoniak zu erhitzen, kann keinen Anspruch auf Beachtung machen. — [3]) D. R.-P. 73560 vom 6. April 1893. — [4]) Moniteur scientifique (4) 8, 420. — [5]) D. R.-P. 75833 vom 2. Aug. 1893.

Kohlen zu leiten, zu welchem Zweck sie einen eigenartigen Ofen construirt haben.

c) Organischer Stickstoff. In einer Abhandlung über die Verarbeitung städtischer Abfallstoffe hat von Podewils[1]) das in der Fäcalextractfabrik Augsburg gebräuchliche Verfahren zum Eindicken von Fäcalien und ähnlicher Massen, wie Thiercadaver, Blut etc., eingehend beschrieben und weiterhin darauf aufmerksam gemacht, dafs entgegen der herrschenden Ansicht die Verluste an Stickstoff auch bei längerem Aufbewahren von Fäcalien nur gering sind[2]).

Nach seinen Angaben werden pro Jahr und Kopf der Bevölkerung solcher Städte, welche mit Abfuhrsystem versehen sind, 1,05 kg Kali, 1,15 kg Phosphorsäure und 3,05 kg Stickstoff in verwerthbarer Form erhalten. Die früher angenommene und vielen Berechnungen zu Grunde liegende Zahl von 5 kg Stickstoff ist demnach erheblich zu hoch gegriffen.

Analyse: Die auf die Bestimmung des organischen Stickstoffs vorliegenden Notizen beziehen sich auf Modificationen der Kjeldahl'schen Methode[3]) und auf vergleichende Untersuchungen dieses und des Jodlbaur'schen Verfahrens[4]).

Besondere Beachtung verdient der Vorschlag M. Krüger's[5]), die zu untersuchenden Substanzen mit Schwefelsäure unter Zusatz von so viel Kaliumdichromat zu erhitzen, dafs der gesammte Kohlenstoff und Wasserstoff oxydirt wird. Bei den Aminen der Benzolreihe, bei den Ammoniumverbindungen, bei den Pyridin- und Chinolinkörpern, bei den Alkaloiden und bei den Eiweifskörpern spaltet sich dann der Stickstoff quantitativ in Form von Ammoniak ab, welches in gewöhnlicher Weise bestimmt wird. Nitro- oder Nitrosoverbindungen werden vorher in wässeriger Lösung von Zinnchlorür unter Zusatz von Zinnschwamm reducirt.

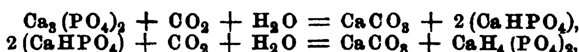
Phosphorsäuredünger. Die Literatur über phosphorsäurehaltende Düngemittel hat im verflossenen Jahre eine werthvolle Bereicherung durch Wyatt, The Phosphates of Amerika[6]), Schucht, Die Fabrikation der Superphosphate und des Thomasphosphatmehles[7]), und Stoklasa, Die wasserlöslichen Verbindungen

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894, S. 68, 89, 102. — [2]) Ibid. 1894, S. 312. — [3]) Gerlach u. Süvern, Chem.-Ztg. 1894, S. 1902; Kellner, Böttcher u. Diesselhorst, ibid. 1895, S. 35. — [4]) Haselhof, Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1894, S. 289. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 27, 609, 1633. Im Laboratorium des Referenten angestellte Controlebestimmungen haben für aromatische Amine gleichfalls sehr genaue Resultate geliefert. — [6]) Fifth revised edition. The Scientific Publishing Co. New-York und London 1894. — [7]) Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

der Phosphorsäure in den Superphosphaten[1]) erfahren. Besonders hervorgehoben zu werden verdient die mit guten Abbildungen ausgestattete Schrift Schucht's, welche zuverlässige Mittheilungen über die Gewinnungsweise der verschiedenen Düngersorten, sowie über die Anlage und den Betrieb der Düngerfabriken enthält.

Neue Methoden zum Aufschliefsen von Phosphaten sind von Seybold und Heeder[2]), sowie von Bartz[3]) vorgeschlagen worden. Die erstgenannten Erfinder empfehlen die Behandlung der Rohphosphate mit Kohlensäure und Wasserdampf in der Wärme, wobei je nach der Dauer der Einwirkung folgende Reactionen vor sich gehen sollen:



$$Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2(CaHPO_4),$$
$$2(CaHPO_4) + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaH_4(PO_4)_2,$$

während der letztgenannte die Phosphorite mit Leblanc-Sodarückständen aufschliefsen will. Dafs derartigen und ähnlichen Vorschlägen keinerlei Bedeutung zukommt, braucht kaum bemerkt zu werden.

Ein ungleich gröfseres Interesse beanspruchen die Arbeiten Märcker's[4]), Hoyermann's[5]) und P. Wagner's[6]) über die Constitution der Thomasschlacken und über die Ermittelung ihres relativen Wirkungswerthes. Aus denselben geht hervor, dafs die Wirkung des Thomasmehles seinem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure proportional ist und dafs die citratlösliche Phosphorsäure des Thomasmehles beinahe ebenso wirksam ist, wie die wasserlösliche der Superphosphate. Auf Grund der diesbezüglichen Untersuchungen ist dann von der Hauptversammlung des „Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen in Deutschland" vorläufig folgende Werthscala anerkannt worden:

Thomasschlacke ist:	wenn von der Gesammtphospor-säure in Ammoncitrat löslich sind:
schlecht	unter 50 Proc.
mäfsig	50 bis 60 „
mittel	60 „ 70 „
gut	über 70 „

Weiterhin haben Hoyermann und P. Wagner, unabhängig von einander, gefunden, dafs die Leichtlöslichkeit der Thomasschlackenphosphate in Ammoncitrat mit einem hohen, die Schwerlöslichkeit mit einem niedrigen Kieselsäuregehalt der Schlacke Hand in Hand geht. Die sich hieran schliefsende Frage, ob es in der That möglich ist, durch Erhöhung des Kieselsäuregehaltes

[1]) Bislang ist nur der erste Theil erschienen. Verlag von B. Rivnac, Prag. — [2]) D. R.-P. 72171 vom 9. Nov. 1892. — [3]) D. R.-P. 76898 vom 28. Oct. 1893. — [4]) Jahresber. d. chem. Technol. 1894, 516. — [5]) Beitrag zur Frage der Citratlöslichkeit der Phosphorsäure im Thomasphosphatmehle. Hannover 1894. — [6]) Chemiker-Zeitung 1894, S. 1153, 1511, 1934. Siehe aufserdem P. Wagner, Düngungsfragen. Berlin, P. Parey, 1894.

einer Schlacke, z. B. durch Zusatz von Sand zu der noch flüssigen Masse, auch die Wirksamkeit derselben zu steigern, mufs jedoch zur Zeit noch als eine offene angesehen werden, wiewohl die Ergebnisse einiger vorläufigen Versuche in bejahendem Sinne gedeutet werden dürfen.

Mit der Beobachtung, dafs die kieselsäurereiche Thomasschlacke leicht zersetzlich ist und daher ihren Phosphorsäuregehalt gröfstentheils an Ammnoncitratlösung abgiebt, stehen die Angaben von R. Ahrens[1]) im Einklang, nach welchen sich in manchen Thomasschlacken Krystalle eines Kalksilicatphosphats (vielleicht neben Tetracalciumphosphat) finden. Die Zusammensetzung dieser Krystalle kann durch die Formel $3\,CaO.P_2O_5 + 2\,CaO\,SiO_2$ ausgedrückt werden, wenn man sich die stets vorhandenen geringen Mengen von Eisenoxydul und Thonerde durch Kalk ersetzt denkt[2]).

Analyse: Zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten sind neuerdings von mehreren Analytikern[3]) titrimetrische Verfahren vorgeschlagen worden, nachdem Emmerling[4]) schon früher eine diesbezügliche Methode publicirt hatte. Die betreffenden Verfahren beruhen im Wesentlichen darauf, dafs die tertiären und secundären Phosphate des Calciums (wie diejenigen der übrigen Erdalkali- und Alkalimetalle) bestimmten Indicatoren (Cochenille, Tropäolinen) gegenüber alkalisch reagiren, während sich die primären Verbindungen wie neutrale Salze verhalten.

Die verschiedenen zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten gebräuchlichen Methoden hat W. Hefs[5]) mit einander verglichen und gefunden, dafs die von ihm modificirte Acetatmethode die einfachste und wohl auch zuverlässigste ist.

Eine von Böttcher[6]) empfohlene Methode zur Prüfung von Thomasmehl auf einen Gehalt von Phosphorit ist auf das regelmäfsige Vorkommen von Fluorverbindungen in diesem Mineral gegründet und besteht in der Behandlung der betreffenden Probe mit Schwefelsäure und Prüfung auf Fluorwasserstoffsäure.

VII. Thonerdepräparate.

Die Fabrikation der schwefelsauren Thonerde ist von Konrad W. Jurisch zum Gegenstand einer vor Kurzem erschienenen Monographie[7]) gemacht worden, in welcher sich neben natur-

---

[1]) R. Ahrens, Die Thomasschlacke, ihre Analyse und Verwerthung. Wiesbaden 1886. — [2]) P. Wagner, Chemiker-Zeitung 1894, S. 1934. — [3]) Hundeshagen, Chemiker-Zeitung 1894, S. 445. Glaser, ibid. 1533. — [4]) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1886, S. 429. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 679, 701. — [6]) Chem.-Zeitung 1894, S. 565. — [7]) Berlin, Fischer's technologischer Verlag, 1894.

geschichtlichen, historischen und statistischen Notizen insbesondere eine eingehende Beschreibung des Lechatelier-Löwig'schen Verfahrens zur Herstellung des Thonerdesulfats aus Bauxit findet. Aufserdem hat Lejeal die Technologie des Aluminiums und seiner Verbindungen in der Encyclopédie de Chimie industrielle besonders ausführlich behandelt [1]).

Unter den in der Journalliteratur zerstreuten Publicationen über Thonerde beansprucht eine Mittheilung von J. T. Bayer [2]) besonderes Interesse. Dieser Forscher hat die Mutterlaugen von der Verarbeitung des rothen Bauxits von Var, in welcher sich die nur in geringem Procentsatz vorkommenden Begleiter dieses Minerals anhäufen, einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen und darin neben den Säuren des Siliciums, des Arsens, des Phosphors, des Chroms, des Molybdäns, des Titans und des Wolframs einen Körper nachgewiesen, welcher mit keinem der bekannten Elemente in Einklang zu bringende Reactionen zeigte. Ob hier ein neues Element vorliegt, mufs vorläufig noch dahingestellt bleiben, da die Quantität des schliefslich erhaltenen Präparates, welches die allgemeinen Eigenschaften einer Metallsäure besitzt, zur vollständigen Charakteristik nicht ausreichte.

Die übrigen Mittheilungen beziehen sich auf die Gewinnung von Aluminiumsulfid durch Umsetzen von Aluminiumfluorid mit Natriumsulfid [3]), auf die Herstellung von Thonerde durch Erhitzen von Thon mit Ammonsulfat [4]), auf die Concentration von Alaunmutterlaugen [5]) und auf den Einflufs des Eisengehaltes der schwefelsauren Thonerde auf den Ton des mit ihrer Hülfe erzeugten Türkischroths [6]).

VIII. Cement, Glas und Materialien der keramischen Industrie.

Cement. Trotz des lebhaften Meinungsaustausches über die Natur der Verbindungen, welche sich beim Sintern und Erhärten des Cementes bilden, ist der Chemismus der betreffenden Vorgänge bis jetzt nicht völlig klar gelegt worden [7]). Welche der

---

[1]) Lejeal, L'Aluminium, le Manganèse, le Baryum, le Strontium, le Calcium et le Magnésium. Paris, J. B. Ballière et Fils, 1894. — [2]) Bull. de la Soc. Chim. de Paris, 3. Sér., T. XI, p. 1155. — [3]) Gruy, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 290. — [4]) Heibling, Compt. rend. 119, 609. Im Auszug Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), Ref. S. 781 — [5]) Wiernik, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 289. — [6]) v. Kéler und Lunge, ibid. 1894, S. 669. — [7]) Eine Zusammenstellung der entgegenstehenden Ansichten von Lechatelier, Erdmenger, Michaelis, Kosmann, Kawalewski, Geyer u. A. findet sich in Erdmenger's Bericht über die Fortschritte in der Cementindustrie. Chemiker-Zeitung 1894, S. 928.

verschiedenen Ansichten sich als die den Thatsachen am meisten Rechnung tragende erweisen wird, mufs vorläufig dahingestellt bleiben; keineswegs kann aber die Frage nach der Constitution des Cementes etc. durch blofse Discussion von Formeln ohne experimentelle Unterlagen zum Abschlufs gebracht werden, wie dies von dem einen oder dem anderen der an der Controverse Betheiligten angenommen zu werden scheint.

In Bezug auf die Untersuchung von Cementrohmaterialien ist eine Arbeit von Lunge und Schochor-Tscherny[1]) von Interesse, in welcher ein einfaches Verfahren zur Werthbestimmung von Mergeln für hydraulische Zwecke beschrieben wird. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, dafs man eine Probe des zu untersuchenden Mergels im Platintiegel zwei Stunden lang einer heftigen Glühhitze aussetzt, den Rückstand erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Sodalösung auskocht und das ungelöst Bleibende, welches aus dem nicht aufgeschlossenen Silicat nebst der freien Kieselsäure besteht, nach dem Auswaschen und Erhitzen zur Wägung bringt. Im Allgemeinen soll sich ein Mergel um so eher für Zwecke der Cementfabrikation eignen, je geringer die Menge des unlöslichen Antheiles ist.

In Bezug auf Neuerungen im Betriebe der Brennöfen ist zu berichten, dafs der Dietsch'sche Ofen neuerdings behufs Erhöhung der Leistungsfähigkeit vielfach mit geprefstem Wind betrieben wird, sowie, dafs für Ringöfen die Kohlenstaubfeuerung empfohlen worden ist[2]). Auch neue Ofenconstructionen sind vorgeschlagen worden und ist unter diesen diejenige von A. Stein[3]) insofern eigenartig, als der Schacht aus innen plattwandigen eisernen Rippenkörpern besteht und nicht mit feuerfestem Mauerwerk ausgesetzt ist.

Um eine gröfsere Volumbeständigkeit des fertigen Productes zu erzielen, behandeln Kawalewski[4]) und Prüssing[5]) die Cementklinker vor dem Feinmahlen mit Wasser oder Wasserdampf, wodurch etwa vorhandener Kalk hydratisirt wird. Es bleibt abzuwarten, ob sich diese Behandlungsweise allgemein Eingang verschaffen wird, indem der Nachweis, dafs hierdurch die Bindekraft nicht beeinträchtigt wird, noch aussteht. Die Versuche, welche zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur und des Wasserzusatzes auf das Abbinden des Portlandcementes[6]), über die

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 481. — [2]) Stuttgarter Cementfabrik Blaubeuren. D. R.-P. 76160 vom 3. Dec. 1893; siehe auch D. R.-P. 74531 vom 16. Juli 1893. — [3]) D. R.-P. 74277 vom 9. Juli 1893. Aufserdem ist noch der Ofen von Carstens, D. R.-P. 75827 vom 12. April 1893 zu nennen. — [4]) Thonindustrie-Zeitung 17, 1221. — [5]) D. R.-P. 75476 vom 2. Mai 1893. — [6]) Thonindustrie-Zeitung 18, 469, 846.

Wirkung eines Gypszusatzes [1]), über den Einfluſs des Seewassers auf die Erhärtung hydraulischer Mörtel [2]), über die Abnutzbarkeit verschiedener hydraulischer Mörtel [3]), sowie über das Verhalten vou Feincement bei der Erhärtung [4]) angestellt worden sind, können, weil rein cementtechnischer Natur, hier nicht berücksichtigt werden.

Gröſseres Interesse besitzen dagegen die Untersuchungen von Michaelis über geschmolzenen Portlandcement [5]), aus welchen sich ergiebt, daſs ein aus 1 Thl. Silicat und 2,4 Thln. Kalk zusammengesetzter Cement, welcher bis zum Schmelzen erhitzt war, keine ungünstige Volumveränderung zeigt, während dieselbe Mischung, zum bloſsen Sintern erhitzt, nicht mehr volumbeständig ist. Es muſs deshalb das angegebene Verhältniſs in der Praxis als ein Grenzwerth für die Volumbeständigkeit angesehen werden.

Auf die Mittheilungen, welche über anderweitige Mörtelmaterialien vorliegen, kann nur verwiesen werden [5]).

Glas. Unter den auf die Chemie des Glases bezüglichen Publicationen beansprucht eine Studie von Fr. Knapp [6]) „Ueber den feurigen Fluſs und die Silicate“ das gröſste Interesse. Der Autor weist zunächst darauf hin, daſs durch die amorphe Beschaffenheit der meisten in der Technik erzeugten Silicate — im Gegensatze zu den natürlichen — das Urtheil über die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Bestandtheile auſserordentlich erschwert wird und beschäftigt sich dann mit dem ausgesprochenen Lösungsvermögen der schmelzenden Gläser für Salze, Alkalien, Erden, Metalloxyde und einzelne Metalle. Insbesondere wird gezeigt, unter welchen Erscheinungen sich Natriumsulfat, Calciumphosphat, Kieselsäure, Zinnoxyd, Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Kalk und Alkalipolysulfurete im Glasflusse lösen und inwieweit diese Körper die Eigenschaften der heiſsen wie der erkalteten Masse beeinflussen. Auf Grund genauer Daten bespricht sodann der Verfasser die Aufnahmefähigkeit des schmelzenden resp. erweichenden Glases für Kupfer, Gold, Silber und Blei und folgert aus dem Farbenwechsel, welchen das Gold- wie das Kupferglas beim Anlassen erleidet, daſs das farblose Glas die genannten Metalle in Form von Atomen, das rothe in Form von Molekülen enthält.

---

1) Thonindustrie-Zeitung 18, 819. — 2) Ibid., S. 784. — 3) Ibid., S. 757, 771. — 4) Ibid., S. 397. — 5) Cementkalkmörtel und Trassmörtel: Thonindustrie-Zeitung 18, 457. Ueber das Erhärten des Mörtels: Chem.-Zeitung, Repert. 1894, S. 320. Untersuchungen von Kalken und deren Mörtel: Mittheilungen aus den königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 12, 156. Befestigung von Kaliwasserglasanstrichen auf Kalkmörtelflächen: D. R.-P. 77 883 vom 14. März 1893. — 6) Naturwissenschaftl. Rundschau, 9. Jahrg. (1894), S. 413, 431.

Eine weitergehende Analogie zwischen Schmelzflufs und wässeriger Lösung zeigt sich beim langsamen Abkühlen, indem auch im feurigen Flusse mit sinkender Temperatur die Löslichkeit abnimmt und Ausscheidungen in Form von Nebeln, Tropfen oder Krystallen stattfinden.

Weiterhin sind die bisherigen Ergebnisse der Arbeiten des glastechnischen Laboratoriums in Jena von Glinzer[1]) zum Gegenstand eines im Hamburger Bezirksverein d. D. Gesellsch. f. angew. Chemie gehaltenen Vortrags gemacht worden. Der Redner verbreitete sich zunächst über die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Ausdehnungsvermögen der verschiedenen Glassorten und besprach sodann die wichtigsten Eigenschaften des Verbund- und Thermometerglases, sowie der Gläser für chemischen und optischen Gebrauch. In Bezug auf die letzteren ist erwähnenswerth, dafs nur durch mehr oder weniger weit gehenden Ersatz der Kieselsäure durch Phosphorsäure resp. Borsäure ein allen Anforderungen entsprechendes Fabrikat erhalten werden kann[2]) und dafs neuerdings für optische Zwecke auch Baryt- und Zinksilicatgläser Beachtung finden. Im Anschlufs hieran sind noch die Mittheilungen von Niehls[3]) und von F. Auerbach[4]) zu citiren, welche sich auf die Härte- und Elasticitätsverhältnisse des Glases beziehen.

Die bereits im vorigen Jahrgange (S. 359) erwähnte Benutzung des Selens zur Herstellung rother Gläser hat sich neuerdings allgemeiner verbreitet und erfolgt — wie seitdem bekannt geworden — in der Weise, dafs man dem Glassatze oder der schmelzenden Glasmasse ein Selenit oder Selenat zusetzt und nach dessen Lösung die Ausscheidung des färbenden Selens durch Zusatz eines Reductionsmittels, wie arsenige Säure, Natriumsulfit, Cadmiumsulfit oder Uranoxyd, bewirkt[5]).

Schliefslich ist noch eines Vortrages über die Elektrolyse des Glases zu gedenken, welchen Roberts-Austen auf der 64. Jahresversammlung der Brit. Ass. und 31. Brit. Pharm. Conf. zu Oxford gehalten hat[6]).

Nach den Angaben von Roberts-Austen wird erhitztes Quecksilber, in welches eine mit Natriumamalgam gefüllte Kugelröhre aus Natronglas eintaucht, nach einiger Zeit natriumhaltend, wenn man das Quecksilber und das Natriumamalgam mit den Enden

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 743. — [2]) Hiermit steht die Angabe von Hecht, dafs borsäurereiche Gläser einen besonders niedrigen Ausdehnungscoëfficienten besitzen, im Einklang. — [3]) Nach Chem.-Zeitung, Repert. 1894, S. 207. — [4]) Wiedemann's Annalen, 53, 1001. — [5]) D. R.-P. 73348 vom 29. Jan. 1893. D. R.-P. 74565 vom 24. Febr. 1893. — [6]) Chem.-Zeitung 1894, S. 1352.

einer Stromleitung verbindet. Das Glas selbst wird hierbei nicht verändert. Ersetzt man bei diesem Versuche das Natriumamalgam durch Lithiumamalgam, so nimmt das Quecksilber Natrium auf, während ein entsprechender Procentsatz von Lithium in das Glas übergeht. Bemerkenswerther Weise findet bei Anwendung von Kaliumamalgam keinerlei Veränderung statt, was durch die verschiedene Gröſse der Atomgewichte und Atomvolumina der in Betracht kommenden Elemente erklärt wird. Es muſs jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daſs die von Roberts-Austen besprochenen Versuche, nebst anderen auf denselben Gegenstand bezüglichen, schon vor einer Reihe von Jahren von Warburg und von Warburg und Tegetmaier ausgeführt und in Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. eingehend beschrieben worden sind[1]).

Literatur: Djakonow und Lermantoff, Die Bearbeitung des Glases auf dem Blastisch (Berlin, Friedländer & Sohn, 1895).

Materialien der keramischen Industrie. Die Mittheilungen, welche sich auf das Vorkommen und die Zusammensetzung einzelner Rohstoffe beziehen[2]), erscheinen zur Einzelbesprechung in diesem Berichte nicht geeignet.

Dem im vorigen Jahrgange enthaltenen Berichte über die Arbeiten Seger's, betreffend die chemische und mechanische Untersuchung der Thone und die Deutung der erhaltenen Resultate[3]), ist ergänzend nachzutragen, daſs sich der Rakonitzer Schieferthon, dessen Zusammensetzung der Formel $Al_2O_3 . 2SiO_2 . H_2O$ entspricht, als das feuerbeständigste Material — im gebräuchlichen Sinne des Wortes — erwiesen hat. Durch Hinzutritt von Kieselsäure zu der reinen Thonsubstanz sinkt die Feuerbeständigkeit zunächst bis zu dem Verhältniſs $Al_2O_3 . 17SiO_2$ und steigt dann mit wachsendem Kieselsäuregehalt wieder an, ohne jedoch jemals den ursprünglichen Grad wieder zu erreichen. Auch reine Kieselsäure in Form von Bergkrystall verflüssigt sich bei Temperaturen, bei welchen Kaolin noch nicht erweicht.

Nur die Magnesia kann — wenn man vom Chromit absieht — in Bezug auf Feuerbeständigkeit ernstlich mit dem Thon concur-

---

[1]) 1884, 21, 622; 35, 455; 1890, 41, 18; 40, 1; Chem.-Zeitung 1894, S. 1520. — [2]) Steingutthon von Wiesau: Cramer, Thonindustrie-Zeitung 18, 358. Glashafenthon von Wiesau: Mäckler, ibid. S. 748. Der Thonbergbau im Westerwald: Frohwein, ibid. S. 405. Analysen von Thonen aus der Umgebung von Darmstadt: C. Böttinger, Chem.-Zeitung 1894, S. 135. Thon des Klingenberger Thonwerkes bei Aschaffenburg: Henoch, Thonindustrie-Zeitung 18, 8. Schwarze Steingutmasse: Sprechsaal 27, 743. Kalkspath von Wunsiedel: Ibid. 27, 846. — [3]) Dieses Jahrbuch, 3. Jahrg., S. 362.

riren und besitzt sogar nach den Mittheilungen Steger's[1]) erhebliche Vorzüge vor dem Thon, indem Magnesiamasse nicht nur die Wärme sehr viel besser leitet als Thonmasse, sondern der letzteren auch an Festigkeit erheblich überlegen ist.

Es verdienen somit die seit einiger Zeit hauptsächlich in Schlesien hergestellten Magnesiaziegel alle Beachtung seitens der feuerfeste Materialien consumirenden Kreise.

In Bezug auf die Zusammensetzung der Porcellanmassen hat Hecht[2]) wichtige Fingerzeige gegeben und namentlich die Schwindverhältnisse der flufsmittelarmen Hart- und der flufsmittelreichen Weichporcellane besprochen. Als Materialien für die Herstellung von Thon-, Porcellan- und Glaswaaren sind neuerdings von Bidtel Metallsilicate resp. -Borate, wie sie durch Fällen von Metallsalzlösungen mit Wasserglas- resp. Boraxwasserglaslösung erhalten werden[3]), sowohl für sich als auch in Mischung mit Flufs- oder Magerungsmitteln[4]) benutzt worden; doch liegen zur Zeit keine Angaben darüber vor, ob die auf diesem Wege erhaltenen Producte den gehegten Erwartungen entsprochen haben.

Ueber die Zusammensetzung der an Ziegelsteinen häufiger zu beobachtenden Efflorescenzen sind von mehreren Seiten Mittheilungen gemacht worden.

Zunächst hat C. Böttinger[5]) gezeigt, dafs ein von ihm untersuchter weifslicher Anflug, welcher sich direct nach dem Brennen der Backsteine bemerklich machte, schwefelsäurehaltend war und seine Entstehung der Einwirkung der schwefligen Säure, welche sich beim Verbrennen der schwefelkieshaltenden Kohlen bildete, verdankte. Auch Helm[6]) hat Schwefelsäure resp. Natriumsulfat als Bestandtheil von Auswitterungen an Ziegelsteinmauern nachgewiesen.

Weiterhin liegen Angaben von Otto N. Witt und O. Ernst[7]) über eine Auswitterung an dem Mauerwerke eines auf einer Insel bei Venedig befindlichen alten Thurmes vor. Das lockere, die Mauerfläche in ziemlich grofser Ausdehnung bedeckende Material steht in seiner Zusammensetzung der Trona oder dem Urao nahe und verdankt seine Entstehung sehr wahrscheinlich dem Salzgehalte des Meerwassers, welches im verstäubten Zustande an das Mauerwerk gelangte.

In Bezug auf Glasuren für Ziegelsteine und Töpferwaren ist zu berichten, dafs sich nach den Untersuchungen von Cramer[8])

---

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preufs. Staate 1894. **42**, 163. — [2]) Fortschritte der Thonwarenindustrie: Chemiker-Zeitung 1894. S. 822. — [3]) D. R.-P. 66065. — [4]) D. R.-P. 73677 vom 8. Nov. 1892. —, [5]) Chemiker-Zeitung 1894, S. 135. — [6]) Nach Chemiker-Zeitung, Repert. 1894 S. 34. — [7]) Chemische Industrie 1895, S. 53. — [8]) Thonindustrie-Zeitung **17**, 1224.

aus Bleioxyd und Sand allein keine wetterbeständigen Glasuren erhalten werden können, wogegen durch einen Zusatz von Thonerde in Form von Kaolin Wetterbeständigkeit erzielt wird. Die Verwendung von Bleiglanz (an Stelle von Bleioxyd) in Mischung mit Lehm, Sand und Braunstein zur Herstellung von wetterbeständigen, dunklen Dachsteinglasuren ist jedoch nicht neu, wie Cramer[1]) anzunehmen scheint. Auch Hecht[2]) hat sich mit Glasuren für Ziegelsteine beschäftigt und gefunden, dafs aus Thonsubstanz, Quarz, Feldspath und Kaolin bestehende Glasuren auf allen Massen halten, wenn der Thongehalt der Glasur mindestens 30 Proc. beträgt, und dafs die Neigung der Glasuren, haarrissig zu werden, um so entschiedener hervortritt, je grobkörniger der angewandte Quarz ist. Das häufig vorkommende Erblinden mancher Glasuren beim Aufbrennen führt derselbe Autor[3]) auf den Gehalt der Kohlen an Schwefelkies resp. auf die Bildung von Natriumsulfat zurück.

Im Anschlufs an die Glasuren für keramische Producte sollen noch die Emaillen für Metalle erwähnt werden, über deren Mischungsverhältnisse vor Kurzem Angaben gemacht worden sind. Danach haben alle durchsichtigen und undurchsichtigen auf blanken oder gerauhten Metallflächen aufgesetzte Emaillen als Unterlage eine durchsichtige, glasartige, nicht gefärbte Masse (Grundemaille), welche durch Zusammenschmelzen von Mennige, Quarzsand, Borax und Salpeter hergestellt wird. Dieser Masse setzt man dann Zinnoxyd, Antimonoxyd oder Calciumphosphat zu, wenn man undurchsichtige Emaillen erhalten will, während eine Färbung durch Beigabe entsprechender Metalloxyde bewirkt wird[4]).

Analyse der Silicate: Zum Aufschliefsen von Silicaten, wie Feldspath, Gesteinen etc., empfiehlt P. Jannasch[5]) die Behandlung des gepulverten Materials mit Salzsäure unter Druck. Die erhaltenen Resultate sind genau, so dafs die Methode eine allgemeinere Verbreitung finden dürfte.

Literatur: R. Dümmler, Die Ziegel- und Thonwaarenindustrie in den Vereinigten Staaten und auf der Columbusweltausstellung in Chicago. Halle a. d. S., W. Knapp, 1894.

In diesem Reiseberichte sind die auf der Ausstellung vorgeführten Producte der keramischen Industrie und das in Amerika gebräuchliche Fabrikationsverfahren mit besonderer Berücksichtigung der maschinellen Vorrichtungen beschrieben.

---

[1]) Thonindustrie-Zeitung 18, 887. — [2]) Ibid. 18, 309. — [3]) Ibid. 17, 1251. — [4]) Sprechsaal 1894, S. 480. — [5]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 6, 72; Ber. d. d. chem Ges. 24, 273, 3206.

Explosivstoffe.

Von

C. Häufsermann.

Die auf Explosivstoffe im Allgemeinen bezüglichen Publicationen sind wenig zahlreich, und beschränken sich auf eine allerdings sehr beachtenswerthe Studie Vieille's über die Art und Weise der Verbrennung der Explosivstoffe, sowie auf eine Notiz von Angeli über explosive Gemische.

Die Arbeit Vieille's, welche sich nicht auszugsweise wiedergeben läfst, ist in dem im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Schlufshefte des 6. Jahrganges des Memorial des Poudres et Salpêtres enthalten[1]; in einer in der Gazz. chim. ital. erschienenen Abhandlung[2] beschäftigt sich Angeli mit der Frage, inwieweit der explosive Charakter einer nitrathaltenden Mischung verändert wird, wenn man das Nitrat durch Nitrit ersetzt.

Angeli hat gefunden, dafs die Nitrite heftigere Sprengmittel als die Nitrate liefern, dafs die Ursache dieser Erscheinung, welche sich auch bei den Chloraten im Vergleiche mit den Perchloraten zeigt, in der gröfseren Geschwindigkeit der Zersetzung zu suchen ist, sowie dafs in den Nitrate enthaltenden Mischungen das Nitrat bei der Explosion zunächst in Nitrit verwandelt wird.

Auch die Zahl der neuen Erfindungen ist gering, was in den bereits im 2. Jahrgange dargelegten Verhältnissen eine ausreichende Erklärung findet.

In Bezug auf die Anordnung des vorliegendes Berichtes ist zu bemerken, dafs die seither gebräuchliche Eintheilung der Explosiv-

---

[1]) In diesem Hefte findet sich aufserdem die Fortsetzung einer Abhandlung Liouville's „Ueber die elastischen Schwingungen der Läufe", eine Untersuchung über die Erwärmung der Schufswaffen beim Schiefsen, sowie eine Anzahl von Documenten, welche die Verwaltung der staatlichen Pulverfabriken berühren. — [2]) 24, 2, 52 im Auszug.

stoffe auf Grund ihrer Zusammensetzung diesmal verlassen und durch eine in erster Linie die Verwendungsweise berücksichtigende Gruppirung ersetzt worden ist.

Geschofstreibmittel. In einem Vortrage vor der Society of the Chemical Industry über rauchlose Pulver hat Guttmann[1]) nach einer historischen Einleitung die in den Pulverfabriken gebräuchlichen Verfahren zum Gelatiniren der Nitrocellulosen, sowie die Operationen, durch welche die gelatinirten Massen in die Form von Blättchen, Schnüren, Cylindern etc. gebracht werden, besprochen und weiterhin die Eigenschaften der fertigen Fabrikate erörtert. Wie nicht anders zu erwarten, enthalten diese Mittheilungen nur wenig Neues; als nicht allgemein bekannt mufs jedoch ein auf die Einführung der Sulfitcellulose in die Schiefswollfabrikation bezüglicher Passus angesehen werden, aus welchem hervorgeht, dafs neuerdings die Schwierigkeiten, welche sich der Verwendung dieses Materiales bislang entgegengestellt hatten, im Wesentlichen behoben sind. Bekanntlich verhindert die beim Nitriren von Sulfitcellulose in Flocken-, Brocken- oder Pappeform stets stattfindende Klumpenbildung die Gewinnung eines völlig gleichmäfsigen Präparates, wie es gerade im vorliegenden Falle unumgänglich ist, und hat man aus diesem Grunde bislang von der Benutzung des im Uebrigen sehr geeigneten Rohmateriales zum Zwecke der Nitrocellulosefabrikation absehen müssen. Nachdem sich nun gezeigt hat, dafs Sulfitcellulose in Form dünnen Fliefspapieres gleichmäfsig von der Nitrirsäure durchdrungen wird, steht zu erwarten, dafs die weniger reine und ungleichförmige Baumwolle mehr und mehr zu Gunsten der nur ca. 1 Proc. Asche und 0,5 Proc. mit Aether extrahirbarer Substanz haltenden Holzcellulose aufgegeben wird. Allerdings ist zunächst noch der Nachweis, dafs die aus dem Zellstoffe hergestellten Präparate den aus Baumwolle gewonnenen an Haltbarkeit nicht nachstehen, zu erbringen.

Um das gleichförmige Eindringen der Nitrirsäure in die Baumwollfaser zu erleichtern und dadurch der localen Ueberhitzung einzelner Partien vorzubeugen, hat die Actiengesellschaft Dynamit Nobel in Wien das Arbeiten im Vacuum resp. die Anwendung eines evacuirbaren Nitrirgefäfses empfohlen[2]); doch liegen bis jetzt Mittheilungen von anderer Seite über die Brauchbarkeit der beschriebenen Vorrichtung nicht vor. Als zweifellos unbrauchbar ist dagegen das Verfahren zur directen Darstellung von gelatinirter Nitrocellulose anzusehen, welches Voswinkel[3]) vorgeschlagen hat und welches darin besteht, dafs man Cellulose mit einem Ge-

---

[1]) Eine deutsche Uebersetzung findet sich in Dingl. polytechn. Journ. 293, 93, 111, 137. — [2]) D. R.-P. 74736 vom 5. Mai 1893. — [3]) D. R.-P. 74070 vom 30. April 1893.

misch von Essigsäure und Salpetersäure unter Zusatz von Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und dann die hierbei entstandene gelatinöse Masse entsäuert. Offenbar hat der Erfinder übersehen, dafs die vollkommene Entsäuerung von Gelatinen sehr schwierig ist, wenn es sich um einigermafsen beträchtliche Quantitäten handelt, und dafs ein Product von constantem Stickstoffgehalt und Löslichkeitsgrad auf diesem Wege nur mit grofsen Opfern erzielt werden könnte. Wenig aussichtsvoll erscheint auch das Verfahren von Glaser[1]) zur Herstellung poröser, rauchschwacher Pulver durch Zusatz von indifferenten Substanzen, wie Salpeter, Naphtalin etc., zu der gelatinirten Masse vor der Formgebung und nachträgliche Extraction mittelst Lösungsmitteln.

Als neues Material für die Erzeugung von rauchlosem Pulver hat J. Hauff[2]) das Trinitroresorcin in Betracht gezogen und den ballistischen Effect desselben durch entsprechende Körnung zu reguliren versucht; doch hat bislang nichts über die damit erzielten Resultate verlautet.

Eine im Laufe des Berichtsjahres patentirte Schiefspulvermischung, aus Kaliumchlorat, Zucker und Anthracit bestehend[3]), kann hier nicht weiter berücksichtigt werden; dagegen ist an dieser Stelle zu erwähnen, dafs Hellich[4]), Panaotović[5]) und der Referent[6]) in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen von Beckurts eine grofse Anzahl von Salpeterproben perchlorathaltend gefunden haben. Zur Entfernung des in einzelnen Proben bis zu 1 Proc. ansteigenden Gehaltes an Perchlorat ist das anhaltende Schmelzen oder auch das blofse Umkrystallisiren empfohlen worden.

Anhang: Eingehende Mittheilungen über die Fabrikation und die Eigenschaften der künstlichen Seide mit nitrirter Cellulose als Basis[7]) sind von A. Wöscher im Hannoverschen Bezirksverein der Deutschen Gesellsch. f. angew. Chemie (s. Zeitschr. 1895, S. 61) gemacht worden, während Chardonnet den gleichen Gegenstand in einer selbständigen Schrift: Die künstliche Seide, Commissionsverlag von Kramer und Baum in Crefeld, behandelt. Weiterhin ist eine kleine Schrift über die Herstellung, die Eigenschaften und die Verwendung des Celluloids von F. Böckmann erschienen[8]).

Sprengstoffe. Die Fabrikation des Nitroglycerins ist schon wiederholt eingehend beschrieben worden. Neuerdings hat nun

[1]) D. R.-P. 75822 vom 14. Dec. 1892. — [2]) D. R.-P. 76511 vom 18. Juli 1893; D. R.-P. 78103 vom 15. April 1894. — [3]) D. R.-P. 76131 vom 20. Aug. 1892. — [4]) Chem.-Ztg. 1894, S. 485. — [5]) Ibid. S. 1567. — [6]) Ibid. S. 1206. — [7]) Vgl. Jahrb. d. Chem. 2 (1892), 362, 503. — [8]) Böckmann, Das Celluloid. Hartleben's Verlag 1894.

auch Sanford[1]) seine Erfahrungen über diesen Gegenstand sowie über Sprenggelatine publicirt, ohne jedoch etwas mitzutheilen, was nicht allgemein bekannt gewesen wäre.

Als neuer, dem Nitroglycerin in Hinsicht auf Wirkungsweise nahestehender Sprengstoff ist von Voswinkel[2]) das Trinitrophenoldinitroglycerin vorgeschlagen worden. Dieser Körper bildet sich durch Einwirkung von α-Chlor- oder Bromhydrindinitroäther auf Kaliumpikrat in alkoholischer Lösung unter Abscheidung von Chlorkalium; eine Bedeutung für die Sprengtechnik kommt jedoch der neuen Combination nicht zu, da sie hinsichtlich des Preises, der Stabilität etc. weder mit dem Dynamit noch mit der Pikrinsäure zu concurriren vermag.

Stabiler als das Voswinkel'sche Präparat sind zweifellos die von Borgmann[3]) empfohlenen Verbindungen des Dinitrophenols mit aromatischen Aminen oder Kohlenwasserstoffen, welche sowohl für sich, als auch im Gemenge mit Sauerstoffträgern zur Verwendung kommen sollen.

Zur Gruppe der Sicherheitssprengstoffe gehören die aus den Nitraten der aromatischen Amido- oder Nitroamidoverbindungen einerseits und Ammonnitrat bestehenden Gemenge[4]), sowie der mit Harzlösungen getränkte Salpeter[5]).

Mischungen der letztgenannten Art, so insbesondere der aus Harz und Ammonnitrat bestehende Westfalit, werden neuerdings auch in Deutschland vielfach benutzt, da sie den Anforderungen, welche man an Sicherheitssprengstoffe stellt[6]), ziemlich vollkommen entsprechen und aufserdem sehr billig sind. Dafs man übrigens auch mit Gelatinedynamit unter Benutzung eines Wassermantels in mehreren Gruben gute Resultate erzielt hat, indem Flammenerscheinungen beim Losgehen der Schüsse nicht beobachtet werden konnten, geht aus einem amtlichen Berichte über Versuche und Verbesserungen bei dem Bergwerksbetriebe in Preufsen während des Jahres 1893[7]) hervor, in welchem jedoch die Frage, ob Wasser die Explosionsflamme sicher vernichtet, als noch nicht endgültig entschieden bezeichnet wird.

Im Anschlusse an die Sprengstoffe mag noch eine der Tagespresse entnommene Notiz Erwähnung finden, nach welcher sich

---

[1]) Nach Moniteur scientifique, IV. Sér., 8, 1. P., p. 208, 217. — [2]) D. R.-P. 74253 vom 28. Mai 1893. — [3]) D. R.-P. 72945 vom 2. Febr. 1893; D. R.-P. 73205 vom 18. April 1893. — [4]) Kubin, D. R.-P. 76510 vom 9. Juni 1893. — [5]) König, D. R.-P. 75270 vom 14. April 1893. — [6]) Ein Auszug aus dem im vorigen Jahrgange erwähnten Werke von Macquet, Explosives de Sûrèté findet sich in der Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1894, S. 439, 449, 465. Dieser Bericht ist um so werthvoller, als der Uebersetzer, T. Pilač, auch seine eigenen Erfahrungen mit Favier-sprengstoffen mittheilt. — [7]) Zeitschr. f. das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preufs. Staate 1894, S. 201.

bei den Sprengarbeiten für die Donauregulirung am Eisernen Thor ein durchschnittlicher Verbrauch von 0,3 kg Dynamit für 1 cbm Felsmasse ergeben hat.

Initialzündungen. Die Bestrebungen, die einen immerhin complicirten Apparat bedingende elektrische Zündung in den Schlagwettergruben durch eine billigere und mindestens ebenso ungefährliche Arbeitsweise zu ersetzen, haben einzelne Erfinder schon vor längerer Zeit zur Construction von Percussionszündern veranlafst, welche durch einen von Hand auszuübenden Zug zur Wirkung gelangen. Versuche, welche neuerdings mit dem Norreschen (D.-R.-P. 64224[1]), sowie mit dem Tirmann'schen (D.-R.-P. 43879[2]) Percussionszünder angestellt worden sind, haben dargethan, dafs die betreffenden Vorrichtungen im Allgemeinen ihrem Zwecke entsprechen. Allerdings ist die Zahl der Versager verhältnifsmäfsig grofs (7,5 bezw. 3,3 Proc.), so dafs zunächst weitere Vervollkommnungen nothwendig sind, bevor die Percussionszündung den Concurrenzkampf mit der elektrischen aufnehmen kann.

Als neues Zündmittel haben Bignon und Bultier[3]) das Kohlenstoffuran empfohlen, welches, nach Art des Feuersteins mit einem harten Körper geschlagen, Funken von hoher Temperatur abspringen läfst. Mittelst dieser Funken sollen dann Gase, Feuerwerkskörper und Kinderspielzeuge entflammt werden; doch wird man nicht fehlgehen, wenn man die Verwendbarkeit des neuen Präparates als ausschliefslich auf den letztgenannten Artikel beschränkt bezeichnet.

---

1) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preufs. Staate 1894, S. 202. — 2) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1894, S. 384. — 3) D. R.-P. 77166 vom 16. Dec. 1893.

Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Von

M. Märcker, E. H. Schultze und **W. Naumann.**

Literatur. Handbuch der organisch-technischen Chemie. Von Dr. Sam. P. Sadtler, deutsch von Dr. Jul. Ephraim. I. Abtheilung. Leipzig 1894.

1. Zuckerfabrikation.

Anbau der Zuckerrübe. Eine Reihe neuer, unter Leitung der Versuchsstation Halle angestellter Versuche hatte den Zweck, den Einflufs der Kalidüngung beim Zuckerrübenbau [1]) mehr und mehr klar zu legen. Es wurden die bereits im Berichte von 1892 abgeleiteten Resultate im Grofsen und Ganzen bestätigt. Damals gewann die Vermuthung Raum, dafs der günstige Einflufs der Kalisalze vielleicht weniger auf ihren Gehalt an Kali zurückzuführen sei, als vielmehr auf die Feuchtigkeit erhaltende Kraft ihrer Salze, durch welche der Ertrag gesteigert werde. Aus den in mannigfacher Art combinirten Anbauversuchen des Jahres 1893 geht nun des Weiteren in Uebereinstimmung mit den neuesten Hellriegel'schen Versuchen hervor, dafs bei Einhalten geeigneter Verhältnisse die Kalidüngung eine ganz auffallende und regelmäfsig wiederkehrende Steigerung des Zuckergehaltes der Rüben zur Folge habe. — Eine Depression desselben fand in keinem einzigen Falle statt. — M. Märcker stellt Versuche in Aussicht, durch welche die von der Rübe aufgenommenen Kalimengen und ihr Verhältnifs zum Zuckergehalte festgestellt werden sollen, und for-

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 1894, 30, 89.

dert zur ferneren Entwickelung der ganzen Frage die Rübenbau treibenden Landwirthe unter Aufstellung eines Versuchsplanes zur Theilnahme für das Jahr 1894 auf[1]). Neue Aufschlüsse sind namentlich bezüglich des Einflusses verschiedener atmosphärischer Verhältnisse zu erwarten.

Fabrikation. Die Neuerungen, welche zur Erzeugung von Zucker vorgeschlagen wurden oder zur Einführung in Fabriken gelangt sind, beziehen sich durchweg nicht so sehr auf die Art und Weise und den Gang der bisher üblichen Verfahren überhaupt, als vielmehr auf Verbilligung derselben. — Es macht sich daher überall das Bestreben geltend, unter thunlicher Ersparnifs an Raum und Zeit für die Ausführung der einzelnen Arbeiten eine gröfsere Beschränkung bezw. Ausnutzung des Heizmaterials — dieses gewichtigen Factors im Budget einer Zuckerfabrik — durchzuführen. Ein Hauptaugenmerk bleibt hierbei darauf gerichtet, dafs unter Vermeidung von zu viel Nachproducten auf möglichst grofse Ausbeute möglichst reinen ersten Productes und auf die rentable Verwerthbarkeit der Nebenerzeugnisse, wie Trockenschnitzel etc., hingearbeitet wird.

Saftgewinnung. In der Art der Saftgewinnung sind Aenderungen irgend welchen Belanges nach den Patenten von Weyr[2]), Stenzel[2]) und Dziegielowsky[3]), welche alle eine vorläufige Reinigung oder besser Reinerhaltung des Saftes von gröfseren Mengen gelöster eiweifsartiger Körper schon während der Diffusionsarbeit selbst bezweckten, nicht zu verzeichnen, wohl aber sucht eine ganze Reihe neuer Verfahren die Reinigung der bereits gewonnenen Zuckersäfte in verbesserter Weise durchzuführen.

Saftreinigung. Ueber die Anwendung von Elektricität zu letzterem Zwecke liegen zum ersten Male Berichte aus der Praxis vor. Bersch, der die neue Methode durch Laboratoriumsversuche auf ihre Vorzüge und Nachtheile geprüft hat[4]), referirt[5]) nach Mittheilungen von Schollmeyer über die in der Fabrik Hoym während der Campagne 1893 gemachten Erfahrungen. Nach seinen Angaben ermöglicht die Saftreinigung durch Elektricität nicht nur eine höhere Ausbeute an Zucker, sondern es wird auch eine bessere Waare von lichterer Farbe und höherem Rendement erzielt; die Arbeit verläuft glatt und in kürzerer Zeit, als nach dem alten Kalkscheidungsverfahren. — Die von Bersch anfänglich geäufserten Bedenken betreffs der Rentabilität werden völlig zerstreut, da

---

[1]) Magdeb. Ztg. 1894, Nr. 168. — [2]) Siehe Bericht 1892. — [3]) Ibid. 1893. — [4]) Ibid. 1893. — [5]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 32, 58.

die nothwendigen Herstellungskosten in Hoym sich schon nach acht Tagen bezahlt gemacht haben, die durch den Betrieb verursachten Mehrausgaben aber so wie so verhältnifsmäfsig geringe sind und durch das bei schnellerem Verdampfen und Verkochen der elektrolytisch gereinigten Säfte ersparte Heizmaterial reichlich aufgewogen werden.

Das Verfahren selbst, welches bereits in früheren Berichten genügend gekennzeichnet wurde, kann, wenngleich Betriebsstörungen während der ganzen Campagne nicht vorgekommen sind, immerhin noch verbessert werden. So z. B. setzte sich an den mit dem negativen Pole der als Stromquelle dienenden Dynamomaschine in Verbindung stehenden Elektrodenplatten eine schleimige Substanz ab, welche dem Stromdurchgange ein derartiges Hindernifs entgegensetzte, dafs nach Ablauf jeder Betriebswoche eine Reinigung der Platten vorgenommen werden mufste. Diesen Uebelstand hat nun Bersch bei seinen oben erwähnten Versuchen dadurch durchaus vermieden, dafs er nach je fünf Minuten die Stromrichtung umkehrte. In Zukunft sollen nun auch in Hoym dahin zielende Vorrichtungen zur Anwendung gelangen.

Eine Verbesserung anderer Art wurde dem etwas abgeänderten Verfahren von Schollmeyer und Dammeyer[1]) durch Einschaltung löslicher Elektroden — und zwar Zink- und Aluminiumplatten — gegeben. Es entstehen dann einerseits durch Wechselwirkung von Anoden- und Kathodenproducten, andererseits durch die Einwirkung des Kathodenproductes allein lösliche Metallalkaliverbindungen, welche eine gesteigerte Reinigung der Säfte von den organischen Nichtzuckerstoffen bewirken. Nach diesen Erfahrungen darf man weiteren Mittheilungen mit Interesse entgegensehen, wird aber gut thun, die elektrische Saftreinigung nicht schon jetzt als einen sicheren Besitz der Zuckertechnik anzusehen. — Zur Trennung der entweder nach vorhergegangener Elektricitätsanwendung oder ohne eine solche vermittelst Kalk geschiedenen und dann saturirten Säfte von dem hierbei gebildeten kohlensauren (resp. schwefligsauren) Kalke dienen zumeist Filterpressen der Construction, dafs eine gröfsere Anzahl von unter oder neben einander befindlichen Filterrahmen ein System von Kammern bilden. Die zwischen letzteren befindlichen Filtertücher erfordern, da die Arbeit unter stärkerem Drucke erfolgt, eine Abdichtung des Filterstoffes an jeder einzelnen Kammer, eine Operation, welche viel Sorgfalt und dadurch bedingten Zeitverlust erfordert. S. v. Ehrenstein[2]) hat nun ein Filter construirt, dessen Kammern auf ein gemeinsames Abzugsrohr aufgeschoben und mit ringsum geschlossenen

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 33, 119; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 76853. — [2]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 32, 15; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 72372.

Filtersäcken umgeben sind. Geeignete Vorrichtungen ermöglichen eine Abdichtung dieser Filtersäcke, welche von aufsen und nur am Abzugscanale bewirkt wird.

Der Schlamm, welcher nach beendeter Filtrirarbeit die einzelnen Kammern fest geprefst anfüllt, besteht noch immer etwa zur Hälfte aus Saft. Um letzteren so gut als möglich zu gewinnen, wendet man verschiedene Verfahren an, welche aber alle an einer gewissen Umständlichkeit leiden. Es ist daher von Interesse für die Vereinfachung der Trennung von Saft und Schlamm, dafs in der Schleudermaschine von Heinr. Polaczek[1]) ein Apparat empfohlen wird, welcher geeignet erscheint, die Arbeit mit den Schlammfilterpressen überhaupt zu umgehen.

Die Maschine besteht aus einer vollwandigen (sieblosen) Trommel, an deren Innenwand die specifisch schwereren festen Bestandtheile durch Centrifugen angeprefst werden, während dem Safte Gelegenheit gegeben wird, durch ein Rohr abzufliefsen. An dem Auslaufsende der Trommel befindet sich eine mit ihr drehende und mit Durchgangsspalten versehene Trennungsscheibe, an diese wieder schliefst sich eine Erweiterung der Trommel an. Hierhin wird der bereits abgeschleuderte Schlamm geleitet und durch die erhöhte Fliehkraft einer nochmaligen Pressung unterzogen. Die Folge des verhältnifsmäfsig hohen Druckes ist die Erzielung eines von vornherein bedeutend trockeneren und darum leichter zu verarbeitenden Schlammes. Derselbe wird mittelst schaufelartiger Rohre oder mittelst Schabern abgedreht. Die neue Methode bietet gegenüber der älteren neben einem ununterbrochenen Betriebe den Vortheil der Ersparnifs, einmal an Filtertuch und zweitens der Druckpumpen zur Beförderung der schlammigen Säfte nach den Filterpressen, da sowohl Druck- als Trennungsarbeit gleichzeitig durch die Centrifugalkraft verrichtet wird; schliefslich wird ein Zuckerverlust nach Möglichkeit vermieden.

Der völlig aussaturirte, nach Filtration oder Ausschleudern gewonnene Dünnsaft wird zwecks weiterer Reinigung einer nochmaligen Filtration unterworfen. Hierzu dienten früher Knochenkohlefilter; in neuerer Zeit werden diese immer mehr durch die mechanischen Filterpressen verdrängt. Louis Drucker[2]) greift nun auf das alte Verfahren zurück und combinirt die Einwirkung der Knochenkohle mit derjenigen der schwefligen Säure. Letztere hatte übrigens schon Lâchaux[3]) benutzt, um mit Erfolg Säfte höherer Reinheit zu erzielen — mit dem Unterschiede freilich, dafs dieser schon die Schnitzel, nicht den Dünnsaft, mit der Säure

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **33**, 38; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 75971. — [2]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **33**, 260; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 78142. — [3]) Siehe Bericht 1893, S. 373.

zusammenbringt. Zweck ist eine derartige Entfärbung und Reinigung der Zuckersäfte, dafs nicht nur die weiterhin aus diesen gewonnenen Krystallfüllmassen, sondern selbst ihre Unterproducte (Syrupsude) direct auf feine weifse Consumwaare verarbeitet werden können. Es kommt hierbei hauptsächlich darauf an, die Säfte mit erheblich grofsen Mengen schwefliger Säure zu behandeln, ohne den Zucker zu zerstören. Nach Angabe des Patentes ist dies sehr wohl möglich, wenn man die Säfte während der ganzen Dauer der Säuerung auf einer Temperatur zwischen 30 und 40° C. erhält. Man kann dann im Gegensatze zu der bisher üblichen Verwendungsart der schwefligen Säure dieselbe unbedenklich bis zur stark sauren Reaction der Flüssigkeit einwirken lassen. Der saure Dünnsaft wird ohne Erhöhung der Temperatur über Knochenkohle filtrirt — schnurstracks zuwider der bisher beobachteten Praxis, diese Operation mit alkalischen Rübensäften bei mehr als 50° C. durchzuführen. Patentinhaber behauptet, dafs im sauren Safte schon geringe Mengen Knochenkohle derartig stark absorbirend auf die Farb- und Nichtzuckerstoffe einwirken, dafs die Lösung nahezu vollkommen gereinigt und entfärbt wird. — Der abfiltrirte Saft wird schliefslich in bekannter Weise mit Kalk bis zur schwachen Alkalität versetzt und von den ausgeschiedenen Salzen getrennt. Man gewinnt aus ihm feinste Consumraffinade und helle Syrupe. Das Verfahren kann in allen möglichen Stadien der Fabrikation zu erneuter Entfärbung und Reinigung von Lösungen, namentlich aber auch bei der Raffinirung, mit Nutzen verwendet worden. — Die Einführung dieser Arbeitsweise dürfte wesentlich unterstützt werden durch ein Verfahren, welches die Concurrenzfähigkeit der Knochenkohlefiltration wieder hebt, wenngleich es noch mehr Bedeutung für die Raffinade hat. Es sei gestattet, dasselbe schon hier zu erwähnen. Die Verwendung von Knochenkohle ist in neuerer Zeit deshalb immer mehr zu Gunsten der mechanischen Reinigung in Abnahme gekommen, weil ihre Beschaffung mit grofsen Kosten verknüpft, ihre Wiederbelebung aufserordentlich zeitraubend und umständlich war. Nach dem Patente von Joh. Lux[1]) kann nun die durch häufigen Gebrauch unwirksam gewordene Knochenkohle auf einfache, vollständige und billige Weise regenerirt werden. Man benutzt das alte Gerüst anorganischer Substanz und erneuert den dünnen Ueberzug stickstoffhaltigen Kohlenstoffs, welcher allein den Träger der Absorptionskraft für verschiedene mineralische und organische Stoffe darstellt. Zu diesem Zwecke wird die alte Kohle gereinigt und ausgewaschen, besser noch die unbrauchbar gewordene Schicht unter Luftzutritt verbrannt. Das alte Gerüst erhält nun eine neue Hülle dadurch, dafs es mit roher Knochengallerte (Roh-

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 33, 47; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 75976.

gelatine), gelöstem Leim oder frischem Blute imprägnirt und das Ganze hierauf getrocknet, unter Luftabschlufs geglüht und neuerdings ausgewaschen wird.

Concentrirung des Saftes zu Füllmasse. Der nach Möglichkeit gereinigte Saft mufs, um Zucker in Krystallform aus ihm zu gewinnen, concentrirt werden. Dies geschieht zur Zeit nur noch in geschlossenen Verdampfapparaten und unter Anwendung eines verminderten Luftdrucks. Da bei diesem Processe eine aufserordentlich grofse Menge Wassers verdampft werden mufs, spielt der Verbrauch an diesem und an Kohle eine bedeutende Rolle. Diesen einzuschränken, ist der Grund für die Construction einer grofsen Reihe von Apparaten während der letzten Jahre gewesen. Sie verfolgen alle das Princip, den durch vorhergegangene Kochungen bereits erzeugten Saftdampf möglichst zu Heizzwecken auszunutzen. Es machen sich nun sowohl bei dem Verdampfen des Dünnsaftes zu Dicksaft, als auch bei der Verkochung des letzteren in Vacuumapparaten zu Krystallfüllmasse Uebelstände geltend, welche auf der Schwierigkeit beruhen, den Kochprocefs je nach Bedarf zu reguliren. A. Wernicke[1]) bringt den directen Heizdampf von höherer Spannung in ein bestimmtes Verhältnifs zu den niederen Spannungen der Kochräume, aus welchen Saftdampf entnommen wird. Er erreicht dies durch eine selbstthätige Regulirung der Heizdampfeinströmung, beruhend auf dem durch geeignete Vorrichtungen bedingten Oeffnen und Schliefsen eines Schlitzventils am Dampfeinströmungsrohre je nach der Spannung, welche im Verdampfungsraume herrscht. — Andere Neuerungen verfolgen den gleichen Zweck nach demselben Principe, so die Regulirvorrichtung von Heinr. Habrich[2]) gleichfalls für Verdampfapparate; noch andere, wie der Vacuumkochapparat von Gust. v. Piontkowski[3]), regeln den Kochprocefs in der Weise, dafs die Heizfläche nach Belieben verkleinert und wieder vergröfsert werden kann.

Dem Bedürfnisse einer Beheizung mit schwach gespannten Dämpfen sucht eine Heizvorrichtung für Vacuumkochapparate von der Halle'schen Maschinenfabrik Rechnung zu tragen. Es ist in diesem Falle zur Erzielung kräftigen Kochens eine viel gröfsere Heizfläche, als bisher gebräuchlich, nothwendig. Patentinhaberin schafft eine solche durch Anbringen vieler enger und dabei entsprechend kurzer Röhren im Siederaum des Vacuums, dessen runder Gestalt sie sich in ihrer Form möglichst anpassen.

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 32, 21; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 72434. — [2]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 33, 93; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 76371. — [3]) Zeitschrift f. Rübenzuckerind. 32, 104; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 73431.

Verarbeiten der Füllmasse zu Rohzucker[1]). Nach der jetzt allgemein üblichen Arbeitsweise kocht man den Dicksaft „auf Korn“, d. h. man setzt die Verdampfung des Wassers im Vacuumapparate so lange fort, bis man einen steifen Krystallbrei erhält. Die Ausbeute an Zucker ist gröſser, als bei der alten Art des Blankkochens, jedoch setzt die Methode ganz unbedingt eine gröſsere Reinheit des Saftes von Nichtzuckerstoffen voraus. Letztere ist in weiterer Folge dann auch maſsgebend für die Menge des nach dem Centrifugiren der Füllmasse gewonnenen Rohzuckers ersten Productes, während ein Verarbeiten von Nachproducten thunlichst beschränkt wird.

Der vom Rohzucker abgeschleuderte Syrup wird auf dem Wege des Blankkochens wieder in Krystallmasse übergeführt. Das Auskrystallisiren bis zum Ausschleudern nimmt in diesem Falle vier bis fünf Monate in Anspruch. Ein Verfahren von G. Heydecke in Meine[2]) drängt den Vorgang auf den vierten Theil dieser Dauer zusammen. Es wird Luft unter guter Vertheilung in die angemessen eingedickte und noch warme Füllmasse geleitet. Diese wandelt sich dann in eine homogene voluminöse Schaummasse um, aus welcher der Zucker schneller und vollständiger auskrystallisirt.

Arbeit auf Consumzucker. Der gewöhnliche Rohzucker ist zum Consum noch keineswegs geeignet. Er muſs von den letzten Resten anhaftenden Syrups durch Raffinirung befreit werden. Zu diesem Zwecke filtrirte man früher eine Lösung des durch mehrmalige mechanische Filtration gereinigten Zuckers über Knochenkohle. In neuerer Zeit läſst man dieser Arbeit ein Ausdecken und Schleudern vorangehen, ein Verfahren, welches im weiteren Verlaufe der Verarbeitung zu Consumzucker von bestimmter Form sich noch einmal wiederholt (Nachdecken). Um Decken und Abschleudern in einer Operation vollziehen zu können, benutzt man Centrifugen geeigneter Construction. Nach der bisherigen Praxis wird vorerst eine Maische von Zucker und Syrup hergestellt. Dieser Proceſs verläuft nicht ohne Krystallverletzungen. Die Methode hat ferner den Nachtheil, daſs bei dem halbflüssigen Zustande der Masse sich die Krystalle bei der Centrifugenarbeit eng aneinander lagern und dadurch die Deckflüssigkeit verhindert wird, energisch auf die Krystallflächen einzuwirken. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde ein Verfahren von Heinr. Polaczek[3]), welches den ganzen Maischproceſs umgeht. Der zu schleudernde

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 32, 150; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 74182. —
[2]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 33, 205; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 77205. —
[3]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 33, 288; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 77917.

Rohzucker wird hiernach gereinigt, gesiebt und in losem Zustande in die Centrifuge eingeführt, wo sofort mit der Deckarbeit begonnen wird. Dieselbe kann so leichter und mit besserem Erfolge durchgeführt werden.

Drost und Schulz[1]) führen statt gemischten trockenen Rohzucker Füllmasse in die Centrifugentrommel ein. Sie sparen hierdurch an Deckmaterial und Zeit. — Die zum Decken dienenden Centrifugen selbst erfahren eine Verbesserung durch J. Tobell[2]), welcher den beim Arbeiten mit unter Druck stehenden Dickflüssigkeiten beobachteten Uebelständen durch geeignete Vorrichrichtungen abhilft. Im Gegensatze zu diesen Aenderungen der Deckarbeit sucht ein neues Verfahren von Carl Herbst[3]) dasselbe vollständig entbehrlich zu machen. Patentinhaber stellt eine nach vorläufiger Raffinirung des Rohzuckers erzeugte Füllmasse solcher Reinheit dar, dafs dieselbe schon nach Abschleudern der flüssigen Mutterlauge direct tadellosen weifsen Raffinadezucker liefert.

Für diesen Zweck ist es nothwendig, das Verkochen des wieder gelösten und filtrirten Zuckers im Vacuumapparate bei so niederer Temperatur (unter 100° C.) vorzunehmen, dafs auch die geringste Caramelisirung des Zuckers vollständig ausgeschlossen erscheint, die Mutterlauge in keinerlei Weise nachtheilig beeinflufst wird.

Da es hierfür von wesentlichem Einflusse ist, den Sud möglichst rasch abzukochen[4]), sind Apparate mit im Verhältnifs zu ihrem Volumen möglichst grofsen Heizflächen zu verwenden. Nach Entfernung der Mutterlauge, die ihrerseits als Zuckerlösung für nach derselben Methode zu erzeugenden weifsen Zucker dient, erscheint das Krystallgebilde rein und ungefärbt. Die Bildung von Nachproducten wird bedeutend verringert, der Procefs verbilligt.

Verwerthung der Abfallstoffe. Auf dem Gebiete der Schnitzeltrocknung wurden im Berichtsjahre zahlreiche neue Apparate in Vorschlag gebracht. Die meisten Neuerungen sind wesentlich constructiver Art; hervorgehoben sei hier nur, dafs das Schulze'sche Verfahren, bei welchem die Schnitzel nicht mit den Feuerungsgasen in directe Berührung kommen, die zuerst auftretenden praktischen Schwierigkeiten überwunden hat und anfängt, sich in die Technik einzuführen.

Der durch die neue Zuckersteuer in Deutschland hervorgerufene äufserst niedrige Preis der Melasse ist Veranlassung

---

1) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 32, 29; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 73127. —
2) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 32, 185; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 73878. —
3) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 33, 26; D. R.-P., Cl. 89, Nr. 77204. —
4) Siehe Bericht 1893, S. 379.

gewesen, nach einer besseren Verwerthung derselben zu suchen. Es sind ausgedehnte Versuche gemacht worden, die Melasse als Viehfutter zu verwenden und es hat sich gezeigt, dafs das Vieh begrenzte Mengen sehr gut verträgt. Man löst die Melasse entweder in der Tränke auf, oder mischt sie mit etwa gleichen Theilen irgend eines Kraftfuttermehles, am besten Palmkernmehl. Neuerdings wird sogar eine trockene Mischung von Melasse und Torfmehl empfohlen. Beachtung verdient das Wüstenhagen'sche Verfahren (D. R.-P. Nr. 73 788). Wüstenhagen mischt der Melasse in der Menge, wie sie bei der Fabrikation resultirt (2 bis 3 Proc. vom Rübengewichte), mit den gepressten Schnitzeln und trocknet dieselben. Diese Melassetrockenschnitzel sind ein werthvolles Viehfutter, denn sie enthalten aufser den Kohlehydraten auch die zur Assimilation nothwendigen Salze. Ganz abgesehen von vielen anderen Vortheilen, hat die Verfütterung der Melasse für die Landwirthschaft noch den Werth, dafs ihr in dem Dünger die dem Boden durch die Rübe entzogenen mineralischen Bestandtheile erhalten bleiben.

Untersuchungsmethoden. Von neuen Untersuchungsmethoden gründet sich die von Dr. M. Karcz[1]) für die Bestimmung von krystallisirtem Zucker in Rohzucker bezw. Füllmasse darauf, dafs krystallisirtes wassserfreies Glycerin — bei Zimmertemperatur eine zähe Flüssigkeit — mit einem gleichen Gewichtstheile Rohzucker gemengt den diesem anhaftenden Syrup vollständig auswäscht. Filtrirt man unter Vorsichtsmafsregeln — um Anziehen von Wasser zu vermeiden — ab und polarisirt nach Zugabe von ein paar Tropfen Bleiessig ein Normalgewicht des abgetropften Glycerins, so erfährt man den Zuckergehalt des den Krystallen anhaftenden Syrups. Zieht man die gefundene Zahl von der Gesammtpolarisation des Rohzuckers ab, so ergiebt sich die Menge des krystallisirten Zuckers. Das Verfahren ist einfach, nach Anspruch des Erfinders zuverlässiger als das sonst allgemein übliche Sidersky'sche, und kann auf sämmtliche Füllmassen ausgedehnt werden.

Der Preis des Rohzuckers wird bekanntlich durch das „Rendement“ bestimmt, d. i. die Ausbeute an weifsem Zucker, welche muthmafslich bei der Verarbeitung in der Raffinerie zu erzielen ist. Das Rendement wurde bis vor Kurzem in der Weise ermittelt, dafs man einerseits den Zuckergehalt durch Polarisation, andererseits den Aschengehalt des Rohzuckers bestimmte. Auf Grund des mittleren Verhältnisses von Zucker und Asche in der Melasse nahm man an, dafs ein Theil Mineralsubstanz fünf Theile

[1]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 32, 174.

Zucker an der Krystallisation verhindere — melassebildend wirke — und drückte demnach das Rendement durch die Formel $p - 5m$ aus, in welcher p die Polarisation und m die Mineralsubstanz bedeutet. — In neuerer Zeit hatten die Raffinadeure eine andere Rendementsberechnung vorgeschlagen, weil sie eine Vermehrung der organischen Stoffe im Zucker, also mehr Melassebildner, beobachtet haben wollten. Diese bemifst die Bewerthung des Zuckers nicht mehr wie früher nach dem Aschengehalte, sondern nach dem gesammten Nichtzucker, entsprechend der Formel $p - 2{,}25n$, in welcher n die organischen und anorganischen Nichtzuckerstoffe umfafst. Die Rohzuckerproducenten[1]) glaubten die Einführung derselben anfangs hauptsächlich deswegen bekämpfen zu müssen, weil einerseits die Rolle der organischen Nichtzuckerstoffe als Melassebildner complicirter Natur und noch wenig präcisirt sei, andererseits weil alle unvermeidlichen Methodenfehler, welche in der Ermittelung des Rohzuckers durch Polarisation liegen, da sie als Nichtzucker zum Ausdruck gelangen, verdreifacht würden. Vor Allem aber wurde die Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen des Zuckers im Wasserstoffstrome als ungenau oder jedenfalls zu wenig erprobt angefochten. — In der Campagne[2]) 1893/94 gelangte nun die neue Berechnung von Seiten der Raffinadeure zum ersten Male zur Anwendung und bewährte sich derartig, dafs sie in Zukunft wohl ganz allgemein eingeführt werden dürfte. Der Widerstand der Rohzuckerfabrikanten ist, wie z. B. vom Zweigvereine in Magdeburg, bereits vielfach aufgegeben, da gröfsere Differenzen nicht vorkamen. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dafs die Klagen der Raffinadeure nicht leicht von der Hand zu weisen waren, die grofsen Fortschritte in der Construction von Polarisationsapparaten[3]), sowie die durch die Praxis festgestellte scharfe und genaueste Uebereinstimmung in der angezweifelten Wasserbestimmung hingegen die gegnerischen Bedenken zerstreut hat.

Die wirthschaftliche Lage der Zuckerindustrie. Hierin hat sich seit dem letzten Jahre ein höchst bedauerlicher Umschwung vollzogen. Der Preis des Zuckers ist von 13 Mark pro Centner im Laufe des Jahres 1894 auf 9 Mark und darunter gesunken und damit hat die Zuckerfabrikation aufgehört, ein rentables Gewerbe zu sein. Da zur Production von einem Centner Zucker etwas mehr als acht Centner Zuckerrüben erforderlich sind und ein Centner Zuckerrüben nur in seltenen Fällen billiger als

---

1) Deutsche Zuckerind. 1892, S. 371, 492. — 2) Stammer's Jahresber. über die Fortschritte in der Zuckerfabrikation 1893, S. 128. — 3) Deutsche Zuckerind. 1892, S. 490.

zu eine Mark zu produciren ist, ein Centner Zuckerrüben aber ungefähr 40 Pfennige Verarbeitungskosten in der Fabrik zu tragen hat, so ist nur in seltenen Fällen ein Centner Zucker billiger als zu 12 Mark zu produciren und die deutsche Zuckerindustrie erleidet im Jahre 1894 enorme Verluste. Der Grund des Preissturzes des Zuckers ist die übermäfsige Ausdehnung des Zuckerrohr- und vor Allem des Zuckerrübenbaues und gleichzeitig auch eine sehr hohe Ernte des Jahres 1894, so dafs eine gewaltige Ueberproduction von Zucker besteht, an welcher Deutschland, welches an Stelle von 26 Millionen Centnern im Jahre 1893 38 Millionen im Jahre 1894 producirte, in erster Linie betheiligt ist. Von allen Seiten sinnt man nun auf Mafsregeln zur Abhülfe der Calamität, welche die weitesten Kreise, die Kohlenproduction, den Maschinenbau, und vor Allem die Landwirthschaft betrifft, und will dieselbe in folgenden Mafsregeln finden:

1. In einer Erhöhung der deutschen Ausfuhrvergütigung (Exportprämie), welche sehr viel niedriger ist als diejenige anderer Länder: während Oesterreich etwa 2 M., Frankreich sogar fast 6 M. Prämie für den ausgeführten Zucker zahlt, erhält der deutsche Zuckerfabrikant nur 1,25 M. Prämie pro Doppelcentner exportirten Zuckers. Man schlägt daher vor, die Exportprämie auf 4 M. pro Doppelcentner zu erhöhen.

2. Die Mittel zur Bezahlung dieser Prämie sollen durch eine erhöhte Verbrauchsabgabe des Zuckers von 18 M. auf 24 M. pro Doppelcentner gewonnen werden. Der Zucker würde durch diese Erhöhung nur um soviel vertheuert werden, als er im vorigen Jahre, wo er auch schon sehr billig war, mehr als in diesem Jahre kostete.

3. Um einer wachsenden Ueberproduction zu begegnen, will man die Zuckerproduction contingentiren und eine Mehrproduction nur in dem Mafse zulassen, als sich der Inlandsconsum und die Aufnahmefähigkeit des Weltmarktes hebt.

4. Endlich plant man auch eine Betriebssteuer, die die grofsen, billig arbeitenden Fabriken in höherem Mafse als die theurer arbeitenden kleineren treffen soll.

In welchem Umfange diese Mafsregeln seitens der gesetzgebenden Körperschaften angenommen werden, bleibt zu erwarten — jedenfalls ist aber die Calamität, welche die Zuckerindustrie betroffen hat, eine sehr schwere und dringend eine Abhülfe erfordernde.

2. Stärke.

(M. Märcker und W. Naumann.)

Aus allen Versuchen von P. de Vuyst[1]) ist die Ueberlegenheit des Salpeterstickstoffs über den Ammoniakstickstoff bei der Stärkeproduction der Pflanzen zu erkennen. Bei Kartoffeln, einem Hauptrohproduct der Stärkefabrikation, fand er, dafs sehr hohe Gaben Stickstoff zwar hohe Erträge erzielen, aber den procentischen Stärkegehalt sehr vermindern. Vibrans[2]) stimmt dieser Erfahrung nach seinen Versuchen zu und berichtet über eine noch stärkere Depression des Stärkegehaltes, wenn Salpeter neben Kainit gegeben wird. Ob aber bei Kartoffeln Ammoniak- oder Salpeterstickstoff besser wirkt, dürfte von der Witterung abhängen; da man diese vorher nicht erkennen kann, empfiehlt P. de Vuyst die Anwenwendung beider Stickstoffformen im Gemisch; vorzügliche Wirkung erzielte er auch durch Düngung mit Jauche. — Frank[3]) beobachtete, dafs eine Bespritzung von Kartoffelpflanzen mit Kupfervitriolbrühe durchgängig Vortheil brachte, nicht allein, dafs dadurch die Sporen des Pilzes, der die Kartoffelkrankheit hervorruft, vernichtet werden, sondern auch dadurch, dafs Kupfer wie ein Reizmittel auf die Pflanze einwirkt, die Lebensfähigkeit zu grofser Energie bringt und dadurch eine Steigerung des Ertrages hervorrufen kann. — Im Gegensatz hierzu behaupten Brümmer[4]) und Leydhecker[5]), dafs Kupferpräparate einen nicht gerade günstigen Einflufs ausüben. — Für die Anwendung der Kupferpräparate tritt G. Mareck[6]) ein und verspricht sich dadurch eine erfolgreiche Bekämpfung der Kartoffelkrankheit. Er beobachtete auch, dafs stärkereiche Mutterknollen höheren Stärke- und Kartoffelertrag liefern. Dagegen kann Girard[7]) aus seinen Versuchen keine bestimmte Beziehung zwischen Gewicht und Stärkegehalt der Mutterknollen einerseits und Erträgen und Stärkemenge andererseits erkennen.

Ueber die Stärkefabrikation aus Mais berichtet Jos. Krieger[8]), New-York; auf seinen interessanten Artikel, welcher die Verhältnisse der amerikanischen Stärkefabrikation in ausführlichster und sachverständigster Weise behandelt, und aus welchem auch für die deutsche Stärkeindustrie mancherlei wichtige Uebertragungen möglich sind, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

---

[1]) Cultures spéciales. Exp. etc. Sonderabdr. aus Revue agron. 1893, I. — [2]) Deutsche landw. Presse 1894, Nr. 26, S. 253 bis 254. — [3]) Mittheil. d. Deutschen Landwirthsch. Gesellsch., Jahrg. 1893 bis 1894, **14**, 183 bis 185. — [4]) Deutsche landw. Rundschau. — [5]) Oesterr. landw. Wochenschrift 1893, S. 163. — [6]) Fühling's landw. Ztg. 1892, **5**, 164 u. **6**, 209. — [7]) Ann. agron. 1893, **19**, 161. — [8]) Spiritusztg. 1894.

In der Stärkefabrikation ist ein neues Bleich- und Desinfectionsverfahren von Eugène und André Dubosc[1]) durch Elektrolyse des Chloride enthaltenden Wassers zu erwähnen; hierbei wird die Stärke entweder direct, mit diesem Wasser gemischt, der Elektrolyse ausgesetzt oder sie wird mit vorher elektrolysirtem Wasser behandelt.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke ist nach Bloch[2]) eine Temperatur von 160° anzuwenden.

Auf Veranlassung M. Delbrück's hat A. Munsche[3]) Versuche zur Bestimmung von Stärke durch alkoholische Gährung nach der Ueberführung in Zucker durch Diastase angestellt und gelangt zu gut übereinstimmenden Zahlen. Bei Anwendung der neuen Methode werden jene Fehler, welche die stickstofffreien Extractstoffe bei der Invertirung mit Säuren durch ihre Ueberführung in reducirende Körper bedingen und den Stärkewerth zu hoch erscheinen lassen, gänzlich vermieden. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in dem Abschnitte „Spiritusfabrikation“.

Für die Weiterverarbeitung der Stärke haben sich Siemens und Halske[4]) „ein Verfahren zum Bleichen von Stärke mit Chlor und Ozon“, wodurch wesentliche technische Effecte erzielt werden, patentiren lassen. Erstens wird die zu verarbeitende Stärke unbeschadet der weiteren Operationen gebleicht und gleichzeitig in ihrem anatomischen Bau so verändert, dafs sie bei der Behandlung im Röstofen oder Hochdruckapparat sehr gut aufgeschlossen und in Folge dieser beiden sich unterstützenden Wirkungen als heller verbrauchsfähiger Gummi erhalten wird. Zweitens werden die stets gelb bis braun gefärbten, unangenehm riechenden und schmeckenden Gummilösungen des nach bekannten Methoden gewonnenen Stärkegummis, welche nach den jetzigen Bleichverfahren eine langwierige Behandlung mit Knochenkohle durchmachen müssen, durch die Chlor-Ozonbehandlung vollständig entfärbt und dadurch gleichzeitig desinficirt, geruch- und geschmacklos gemacht.

Bezüglich der Verarbeitung der Rückstände der Stärkefabrikation bietet die Pülpetrockenanstalt in der norddeutschen Kartoffelmehlfabrik zu Küstrin mit Melasseverwendung grofses Interesse. Nach Delbrück's[5]) Ansicht ist durch dieses neue Verfahren die Melassefrage, was das Ueberströmen dieser als Rohstoff für Brennereien angeht, gelöst und die Zuckerfabriken werden in Zukunft ihre Schnitzel auf dieselbe Weise zu verwerthen suchen, wie die Stärkefabriken, indem sie dieselbe mit der Melasse trocknen.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1893, S. 262. — [2]) Compt. rend. 1894, **118**, 116. — [3]) Spirituszeitschr. 1894. — [4]) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 1893, **31**, 39 u. 40, Nr. 4. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 17. Jahrg., S. 141.

3. Bierbereitung.

(M. Märcker und E. H. Schultze.)

Gerstenanbau. Die Gerstenanbauversuche des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin" sind in den Jahren 1893 und 1894 fortgesetzt worden [1]). Als Saatgut wurden die vorjährigen Ernten benutzt; Düngung, Aussaatmenge und Art der Bestellung in ortsüblicher Weise gehandhabt. — Man erhielt hierdurch einen weiteren Beitrag zu den bereits im Berichte von 1893 charakterisirten Fragen. Es ergab sich, dafs unter den Witterungsverhältnissen — Dürre im Jahre 1893, anhaltendem Regen zur Erntezeit 1894 — am wenigsten Hannagerste und Selchower Chevaliergerste zu leiden hatten. Beide Sorten ergaben im Grofsen und Ganzen auch die höchsten Kornerträge und waren in der Entwickelung, der Bildung von Aehren und in der Reife allen anderen, vorzüglich aber der neuerdings zu Versuchen herangezogenen Printice-Gerste, um acht Tage und mehr voraus. — Neue Versuche, welche hauptsächlich näheren Aufschlufs über die Art und Menge von Kainitdüngungen anstreben, werden in Aussicht gestellt [2]). — Für die Anregung einer allgemeinen Pflege der Gerste- und Hopfencultur, sowie für die Entwickelung und Gestaltung des Anbaues und Verkehrs der für die Brauerei so wichtigen Rohstoffe dürfte die im October 1894 in Berlin unter Zusammenwirken von Industrie und Landwirthschaft abgehaltene „Gersten- und Hopfenausstellung" von besonderer Bedeutung gewesen sein.

Mälzerei. Der Charakter und die Qualität eines Bieres wird in hohem Grade bestimmt durch die Art und Weise der Malzbereitung. Den Operationen und Vorgängen bei derselben ist daher besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden. — Bei dem Weichen der Gerste mit Wasser hat sich nach Kukla [3]) ein Ansäuern des letzteren mit schwefliger Säure aufserordentlich bewährt. Die Weichdauer wird bis um 20 Stunden verkürzt, die spätere Keimung auf der Tenne erfolgt regelmäfsiger und rascher unter Vermeidung von Schimmelpilzen, die erzielten Malze zeigen bessere „Auflösung" und hellere, weifsere Farbe. Die Menge der gegebenen Säure soll so viel betragen, dafs 1 ccm Weichwasser zu seiner Neutralisirung 0,05 ccm $^1/_{10}$ Normal-Aetznatron verbraucht, wobei natürlich der Gehalt des Wassers an Kalk in Betracht zu ziehen ist. — — — Bei dem Keimen der quellreichen Gerste auf der

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, S. 195 u. 315. — [2]) Ibid., S. 1359. — [3]) Ibid., Nr. 28, S. 885.

Tenne — dem noch immer am meisten verbreiteten Verfahren — ist Sauerstoffaufnahme nothwendig; abgegeben werden unter Verbrauch von Reservestoffen des keimenden Kornes Kohlensäure und Wasser. Dieser Athmungsprocefs mufs in zweckmäfsiger Weise geregelt werden. Durch Ansammlung gröfserer Mengen von Kohlensäure im Keimbeete würde die Keimung in Folge von Sauerstoffmangel geschädigt werden; steigt oder sinkt die erzeugte Keimungswärme über bezw. unter gewisse Grenzen, so ist dies für die Keimung ebenso nachtheilig, wie z. B. eine zu grofse Feuchtigkeit. — Eingehenderes Studium der hier Platz greifenden Verhältnisse, vornehmlich aber die Feststellung, bis zu welcher Höhe der Kohlensäuregehalt in einem nach den in der Praxis üblichen Verfahren geführten Haufen steigen kann, war der Zweck einer auf Anregung Delbrück's von Dr. Jaesschin[1]) ausgeführten Arbeit. Aus dieser geht an der Hand zahlreicher Versuche hervor, dafs die Temperatur des Haufens nach der Mitte desselben zunimmt; am stärksten ist die Differenz gegen die dem Boden näheren Schichten zur Zeit des kräftigsten Wachsthums am dritten und vierten Tage. Bis zu dieser Zeit stieg die Temperatur überhaupt von 8,5 bis 19° R., um von da ab wieder bis 13,5° zu sinken.

Der Kohlensäuregehalt der im Haufen circulirenden Luft — gleichzeitig ein Gradmesser der Wachsthumsenergie der Gerste — wurde kurz vor und sofort nach dem Wenden bestimmt. Während derselbe am ersten Tage vor dem Wenden durchschnittlich 5,4 Proc. und unmittelbar nach demselben 0 Proc. betrug, wurden am zweiten Tage bereits $1^1/_2$ Stunden nach dem Wenden 8,4 Proc., als Maximum 15 Proc., und am dritten Tage im Galopphaufen 19,4 Proc. ermittelt. Von hier an trat rasche Abnahme bis zu 0 Proc. am sechsten Tage ein. — Der Zunahme von Kohlensäure entsprach nicht eine gleiche Abnahme von Sauerstoff; erstere ist gröfser als letztere. Dieser Unterschied wächst ziemlich regelmäfsig mit dem Kohlensäuregehalte. — Dr. Schütt[2]) hatte diesen Vorgang bereits durch Laboratoriumsversuche constatirt und erklärt ihn in Uebereinstimmung mit den aus Jaesschin's Beobachtungen abgeleiteten Resultaten durch den Eintritt von Selbstgährung: im vorliegenden Falle wurde letztere auch thatsächlich nachgewiesen. — Der Wassergehalt der Gerste, welche mit 48,52 Proc. Wasseraufnahme von der Weiche gekommen war, nahm auf der Tenne bis zum zweiten Tage noch um 7 Proc. zu, dann ging er regelmäfsig zurück; die letzte Probe vor der Schwelke zeigte 43,52 Proc. Wasser.

[1]) Wochenschrift f. Brauerei Nr. 16, S. 473. — [2]) Ibid., Jahrg. 1887.

Die durch das Schwelken — dem Ausbreiten des Malzes in dünnen Schichten an trockenem und luftigem Orte — bewirkte Wasserentziehung bringt den Keimprocefs des Gerstenkornes zum Stillstande. In einem Berichte über die brautechnischen Erfahrungen des Jahres 1893 [1]) weist Moritz besonders auf die Wichtigkeit dieser Operation hin. Ein lange und bei niedriger Temperatur auf der Schwelke gelagertes Malz zeigt eine bessere „Auflösung“; hierdurch wird der spätere Darrprocefs wesentlich erleichtert, eine Bildung von Glasmalz nach Möglichkeit vermieden, in letzter Linie ein Bier mit höherem Extractgehalte, gutem Geschmacke und guter Klärfähigkeit erzielt. — Um den Grad dieser so aufserordentlich wichtigen Auflösung des Kornes zu bestimmen, giebt Moritz eine interessante Methode an. Er stellt fest, dafs dieselbe bedingt wird durch die Entfernung des zähen, harten Zellgewebes, welches die Zellwände der Stärke führenden Zellen des Gerstenkornes bildet. Dies geschieht durch ein Ferment, die Cytase, welche während der Keimung secernirt und im Korn angehäuft wird. Maischt man nun ein Malz in zwei Proben, einmal direct und einmal nach vollständiger Entfernung der Cellulose vermittelst Cytaselösung, und bestimmt für beide Fälle die Extractausbeute, so ist die Auflösung um so besser, je kleiner der Unterschied der gefundenen Zahlen ist.

Den Zusammenhang des im Malze durch die Einwirkung der Diastase auf Stärke vorgebildeten Zuckers mit der Menge des löslichen, nicht coagulirbaren Eiweifses hat genannter Verfasser durch eine grofse Anzahl von Analysen festgestellt. Er gelangt zu der Ansicht, dafs die Verhältnisse, welche eine Mehrbildung von Zucker im Gefolge haben, in gleicher Weise eine Mehrbildung der nicht zu coagulirenden Eiweifsstoffe bewirken, welche ihrerseits dem Abbau der ursprünglichen Gerste-Eiweifsstoffe durch pflanzliches Pankreatin ihre Entstehung verdanken.

Bei der grofsen Rolle nun, welche solche Eiweifskörper im Brauprocesse spielen, in dem sie mancherlei Nachtheile und Betriebsstörungen — hauptsächlich spätere Trübungen in Würze und Bier — hervorrufen können, müssen Malze mit einem übermäfsig hohen Gehalte an fertig gebildetem Zucker gefährliche Braumaterialien darstellen.

An dieser Stelle sei erwähnt, dafs Jalowetz [2]) bei erneuten Versuchen im Wesentlichen dieselben Resultate erhält wie bei früheren Arbeiten über den gleichen Gegenstand; er nimmt als präexistirende Kohlehydrate des Malzes (s. w. u.) Saccharose, Dex-

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei, 1894, Nr. 5, S. 115. — [2]) Mittheil. d. österr. Versuchsstat. f. Brauerei u. Mälzerei in Wien 1894, 6. Heft u. Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 14, S. 415.

trose, Lävulose, Maltose, Dextrin, ein linksdrehendes Gummi und eine unvergährbare Substanz vom Drehungs- und Reductionsvermögen der Maltose an. Hatten schon früher Lintner und Düll widersprochen und als wasserlösliche Kohlehydrate lediglich Rohr- und Invertzucker hingestellt, so bezeichnet jetzt Düll[1]) die Methode der Jalowetz'schen Untersuchungen als durchaus ungeeignet, um Schlüsse daraus zu ziehen.

Wie in jedem Fabrikationsbetriebe die Handarbeit mehr und mehr durch Maschinenkraft ersetzt wird, so auch in der Mälzerei durch die Einführung mechanisch-pneumatischer Keimapparate anstatt der alten Arbeit auf der Tenne. Die Verfahren sind noch vervollkommnungsfähig. So wird neuerdings eine Verbindung der Mälzerei nach Saladin vermittelst Keimkästen mit dem Prinz'schen[2]) System des Weichens und Waschens der Gerste vorgeschlagen. Letzteres besteht darin, dafs durch Einschaltung von zwei oder mehr Weichstöcken die Gerste gründlich gewaschen und gewendet in die Kästen gelangt. Hier sorgt ein neuer, Saladin patentirter Zerstäubungsapparat an den spiralförmigen hohlen Wellen der Wendemaschinen dafür, dafs vorgekühltes resp. vorgewärmtes Wasser dem Malze die gewünschte Feuchtigkeitsmenge von geeigneter Temperatur abgiebt. In gleichem Sinne wird die zugeführte Luft durch Erhitzen in Dampfschlangen, sowie darauf folgendes Abkühlen und Sättigen mit Feuchtigkeit in geeigneter Weise temperirt. Durch die so erzielte völlig gleichmäfsige Wärme im Malze und den geregelten Feuchtigkeitsgehalt soll der Mälzer in den Stand gesetzt sein, in drei Tagen fertig zu mälzen. Ein weiterer Vorzug der neuen Arbeitsweise besteht darin, dafs durch zweckentsprechende Constructionen sowohl der gröfste Theil der Luft, als auch das überschüssige Wasser aus den Streudüsen wiederholt benutzt werden können, wodurch natürlich viel Kraft zum Anwärmen resp. Abkühlen erspart wird. — Auch das Galland'sche System ist durch verschiedene Neuerungen an der Malztrommel verbessert worden: Die Berliner Actiengesellschaft für Eisengiefserei und Maschinenfabrikation bringt zwischen dem vom einen bis zum anderen Ende der Trommel reichenden Centralrohre und den Rohren, welche im Inneren des Keimapparates parallel an der Trommelwandung angebracht sind und ebenso wie das Centralrohr in eine Luftkammer münden, einen zweiten Satz gelochter Rohre an, welche am anderen Ende der Trommel in eine Kammer ausgehen, von der aus sie Luft in dieselbe einführen. Dadurch, dafs auf diese Weise nicht nur durch das Centralrohr, sondern auch durch die peripherischen Rohre die Ventilationsluft ab-

---

1) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1894, Nr. 17. — 2) Wochenschr. f. Brauerei 1894, Nr. 40, S. 1241.

gesaugt wird, findet eine ungleich vollkommenere, obendrein durch Schieber zu regulirende Lüftung des Keimgutes statt. Ferner schützen die mittleren Rohre das über ihnen befindliche Malz, so dafs ohne Beschädigung desselben der Trommel eine gröfsere Capacität gegeben werden kann.

Von neueren Darrconstructionen sucht ein Patent Prinz[1]) eine möglichst langsame, gleichmäfsig fortschreitende Entwässerung des Grünmalzes dadurch zu erreichen, dafs auf der oberen Horde durch geeignete Vorrichtungen die Wendearme das Malz nur heben und lockern, nicht eigentlich wenden, so dafs hier das einmal getrocknete Malz nicht, wie auf den Horden alter Construction, wieder nafs wird.

Ist die Führung des Malzes auf der Darre in hohem Grade ausschlaggebend für die nachfolgenden Operationen, so ist es nicht minder wichtig, das fertige Malz bis zu seinem Gebrauche in zweckentsprechender Weise aufzubewahren. Häufig ist an dem schlechten Ausfall eines Bieres ein zu hoher Wassergehalt des verwendeten Malzes schuld, welcher wieder auf Anziehung beim Lagern zurückzuführen ist. Ein derartiges Malz enthält einen höheren Säuregehalt, der dem Biere einen harten, treberartigen Geschmack verleiht; es liefert zuckerreichere Würzen und als eine Folge dieser hohen Vergährungsgrad mit schlechter Nachgährung und damit verbundener mangelhafter Klärung auf dem Lagerfasse. Diesen Uebelständen kann ein eventuelles Nachdarren nicht abhelfen, da hierdurch das Aroma des Malzes in ungünstigster Weise beeinflufst wird. Es wird daher von verschiedenen Seiten[2]) darauf aufmerksam gemacht, dafs der Wassergehalt eines fertigen Malzes 4 Proc. nicht wesentlich übersteigen darf. Zur Aufbewahrung werden die schon vielfach mit Nutzen verwendeten, gut schliefsenden Silos vorgeschlagen. Empfehlen soll es sich, das Malz, bevor es in dieselben eingebracht wird, noch einige Zeit in trockenen Räumen offen auskühlen und lagern zu lassen.

Maischen. Bei dem Darren des Malzes wird der Gehalt desselben an reducirendem Zucker (Invertzucker) zwar vermehrt, die Diastasewirkung aber auf die Hälfte bis ein Sechstel von der des Grünmalzes reducirt. Bei der bisher üblichen Darstellungsweise der Brauereimaische kann dieser Umstand die Folge haben, dafs ein Mangel an Diastase eintritt. In diesem Falle werden beim Dickmaischkochen die lösliche Stärke oder die in den ersten Stadien des Stärkeumwandlungsprocesses entstehenden Amylodextrine nicht genügend in Maltose und Dextrin übergeführt und es machen

[1]) Wochenschrift f. Brauerei, Nr. 40, S. 1242. — [2]) Ibid. Nr. 6, S. 158; Nr. 8, S. 226; Nr. 52, S. 1647.

sich dann durch Anwesenheit genannter Körper leicht Kleistertrübungen im fertigen Biere bemerkbar. Um diese Eventualität zu vermeiden und eine genügende Ausnutzung des Darrmalzes zu erreichen, hat sich Bohm[1]) ein Brauverfahren patentiren lassen, welches darauf beruht, dafs der in der Verzuckerung begriffenen Maische frische Diastase in Form einer aus Grün- oder Schwelkmalz hergestellten Malzmilch, und zwar in verschiedenen Zeitabschnitten und Theilmengen, zugegeben wird. Er erzielt gute Resultate. — Nach Brown und Morris[2]) treten in den einzelnen Stadien des Maischens neben Maltose und Isomaltose eine Reihe von Maltodextrinen auf, welche jedoch nach den eingehenden Arbeiten Lintner's[3]) lediglich aus einem Gemisch von Isomaltose und Dextrinen bestehen, so dafs als Malzstärkeumwandlungsproducte durch Diastase zur Hauptsache Maltose, Isomaltose und Dextrine anzusprechen sind. Erstere wird vollständig vergohren; letztere, unvergohren, bestimmen den Extractgehalt des Bieres. Isomaltose findet sich gleichfalls noch im fertigen Biere, dem sie schätzenswerthe Eigenschaften, wie Vollmundigkeit, verleiht.

Ihre Vergährbarkeit war bis jetzt nicht genügend ermittelt und sind erst kürzlich hierüber, wie über die Bedingungen ihrer Bildung, genauere Studien veröffentlicht worden. So von Hiepe in „The country Brewers Gazette“.

Verfasser behauptet, dafs sich die Isomaltose gegen verschiedene Heferassen ganz verschieden verhalte. Die schwach vergährende Hefe Saaz vergohr etwa $1/4$, Hefe Frohberg etwa $3/4$ derselben. Windisch[4]) weist nun darauf hin, dafs dieses Ergebnifs höchst befremdlich erscheinen müsse; ein Zucker mufs sich mittelst einer stark vergährenden Hefe entweder ganz vergähren lassen oder er vergährt überhaupt nicht. Er zieht den Schlufs, dafs das Material Hiepe's nicht reine Isomaltose war. Später sucht er selbst eine andere Erklärung[5]): Der Vergährung der Isomaltose geht eine Hydrolyse vorher, welche durch die Fermente der betreffenden Hefen bewirkt wird[6]). Durch die verschiedenen Fermente der einzelnen Hefen kann daher Isomaltose auch in verschiedene Verzuckerungsproducte übergeführt werden, welche letzteren wieder in ungleichem Grade vergährbar sind. Nach Mittheilungen von Dr. Munsche[7]) aus dem Laboratorium des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“ geht aus den dort neuestens ausgeführten Versuchen gleichfalls hervor, dafs Isomaltose für Hefe Saaz nicht unvergährbar, für Hefe Frohberg nicht

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1894, Nr. 44, S. 1411. — [2]) Siehe Bericht 1892, S. 402. — [3]) Ibid. 1893, S. 390. — [4]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 1, S. 3. — [5]) Ibid. 1894, Nr. 2, S. 28. — [6]) Ibid. 1894, Nr. 39, S. 1213. — [7]) Ibid. 1894, Nr. 39, S. 1375.

völlig vergährbar ist. Die Anwesenheit unvergährbarer Substanzen neben Isomaltose — Verhältnisse, wie sie in der Praxis vorliegen — wirken störend auf die invertirenden Enzyme ein und verändern je nach der Menge, in der sie vorhanden sind, das Verhältnifs des vergährbaren Zuckerantheils zu Gunsten des unvergährbaren. — Die Bildung der relativ gröfsten Menge von Isomaltose erfolgt, gleichfalls nach Angaben von Munsche[1]), bei einer Maischtemperatur von 55 bis 57° R.

Bezüglich des Einflusses des Maischverfahrens auf den Vergährungsgrad macht Windisch[2]) darauf aufmerksam, dafs es unrichtig sei, zur Erreichung eines hohen (resp. niederen) Vergährungsgrades die für die Bildung von Zucker (resp. schwer vergährbaren Stoffen) geeignet erscheinenden Temperaturen bestimmte Zeit in der Maischpfanne innezuhalten, wie dies vorzugsweise geschehe. Einmal sei man oft gar nicht in der Lage, die Temperatur gleichmäfsig im ganzen Pfanneninhalte zu reguliren, dann aber sei auch die Maischmenge der Pfanne viel zu gering. Er empfiehlt vielmehr, die zweckentsprechenden Temperaturen im Maischbottich, nicht in der Pfanne wirken zu lassen, hauptsächlich nach dem Zumaischen der ersten und besonders der zweiten Dickmaische.

Hopfen. Ueber die Bestandtheile des Hopfens und die Rollen, welche dieselben bei der Bierbereitung spielen, erhielten wir werthvolle Aufschlüsse. Breant und Meacham[3]) unterscheiden nach dem Vorgange Hayduck's zwei Classen von Hopfenharzen. Von diesen sind es nur die öligen bitteren Weichharze, welche dem Biere neben dem in nur äufserst geringer Menge vorhandenen Hopfenöle den eigenartigen, angenehm aromatischen und durch nichts zu ersetzenden Geschmack verleihen. Ebenso beruht die antiseptische Wirkung der Hopfenharze nur auf ihnen, nicht auf dem indifferenten Hartharze. Die Abnahme der antiseptischen Kraft gelagerten Hopfens wird dadurch erklärlich, dafs das weiche in minderwerthiges hartes Harz übergeht. Diese Umwandlung ist nicht, wie man bisher annahm, ein Oxydationsprocefs, sondern geht auch in Cylindern vor sich, welche mit Kohlensäure statt mit Luft gefüllt sind. Durch das Kochen der Würze wird nur ungefähr die Hälfte des Harzes aus dem Hopfen entfernt; der zurückbleibende Theil ist hauptsächlich Hartharz.

Dem Hopfengerbstoff als eiweifsfällendem und somit conservirendem Mittel hat man eine viel zu bedeutende Rolle beigemessen. Zu dieser Ansicht, die Prior, Hyde und die genannten

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 43, S. 1372. — [2]) Ibid. 1894, Nr. 40, S. 1240. — [3]) Ibid. 1894, Nr. 17, S. 512.

englischen Forscher vertreten, gelangt auf Grund seiner neuesten Arbeiten auch Hayduck[1]). Nach ihm bildet zwar der Gerbstoff mit den Eiweifsstoffen der Würze eine schwer lösliche Verbindung der Art, dafs mit der Menge des Gerbstoffes auch die Ausscheidung an Eiweifsstoffen wächst, jedoch ist diese schon in Folge der unzureichenden Quantität des in die Würze gelangenden Gerbstoffes unbeträchtlich gegenüber der durch die Hitze erfolgenden Coagulirung. Zu berücksichtigen ist, dafs an Stelle der durch Gerbstoff gefällten stickstoffhaltigen Stoffe beim Kochen der Würze aus dem Hopfen andere stickstoffhaltige Körper — oft in fast gleicher Menge — in dieselbe eintreten, welche später der Hefe als geeignete Nahrung dienen. Die Verbindungen des Gerbstoffes mit dem Eiweifs der Gerste, welche sich noch im Biere vorfinden, sind in hohem Grade löslich, scheiden sich bei Temperaturerniedrigungen leicht aus und sind so häufig an den bekannten Glutintrübungen betheiligt. — Den Geschmack des Bieres beeinflufst der Gerbstoff in keinerlei Weise, wohl aber die Farbe desselben. Je gerbstoffreicher der Hopfen, desto heller die daraus erzeugten Biere.

Durch Anwendung von Hopfenextracten hat man mehrfach versucht, eine Ersparnifs an Rohmaterial zu erreichen. Ueber die hiermit erzielten Resultate berichtet Dr. Reincke[2]). Er gelangt zu dem Ergebnifs, dafs die Hopfenextractionsapparate neben der Ermöglichung einer raschen und sicheren Hopfenanalyse, sowie einer gröfseren Ersparnifs an Material besonders den Vortheil bieten, dafs in vielen Fällen — nämlich bei der grofsen Anzahl von Betrieben, in denen das feine Aroma (Hopfenöl) der ersten Qualität in die Luft gejagt würde — ein minderwerthiger Hopfen dieselben Dienste leiste, wie die theureren Sorten. Alle dahin zielenden Bestrebungen hält Deinhardt[3]) nach den Ergebnissen der Praxis für verfehlt. Die Einwirkung des Extractes auf die Würze sei eine wesentlich andere, als die des Hopfens; Beweis: Blasengährung des Bieres und verschlechterter Geschmack desselben. „Jede Aenderung in unserem alten Sudverfahren rächt sich.“

Die Vorgänge, welche beim Lüften der Würze sich abspielen, sind zuerst von Pasteur, neuerdings eingehend von Breant und Meacham[4]) studirt worden. Bei der heifsen Lüftung findet eine chemische Bindung des Sauerstoffs (wahrscheinlich durch Kohlehydrate und gewisse Hopfenbestandtheile) statt. — Man nahm früher an, dafs auf diesem Umstande die Ausfällung gewisser Stick-

---

1) Vergl. Bericht 1893; Wochenschrift f. Brauerei, Nr. 14, S. 413, u. Nr. 24, S. 733. — 2) Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 24, S. 735; Nr. 24, S. 1316. — 3) Ibid. 1894, Nr. 36, S. 1111. — 4) Ibid. 1894, Nr. 8, S. 230.

stoffkörper beruhe. Das war ein Irrthum. Eine heifs gelüftete Würze enthält nicht weniger Stickstoffsubstanzen, als eine nicht gelüftete, wohl aber findet in ersterer ein besseres Zusammenballen der ausgeschiedenen Eiweifskörper und fein vertheilten Hopfenharze statt. Hierdurch erlangt sie mehr Glanz, dunklere Färbung und bessere Klärung. Erfolgt jedoch die Lüftung zu lange und bei zu hohen Temperaturen, so theilt sie dem Biere leicht einen harten leeren Geschmack mit.

Bei der kalten Lüftung löst sich der Sauerstoff mechanisch in der Würze auf und wirkt im Gährbottich dadurch, dafs er sich im Inneren der Hefezellen gleichsam wie in einer Vorrathskammer anhäuft, um der Hefe den ersten Anstofs zum Leben zu geben, stark fördernd auf die Gährthätigkeit ein.

Gährung. Iwanowsky[1]) kommt auf Grund sorgfältiger Arbeiten zu dem Resultate, dafs der Sauerstoff auf die Gährungsenergie (d. i. die Menge Zucker, welche durch 1 g trockener Hefe in 24 Stunden zersetzt wird) keinen Einflufs ausübt. Versuche mit aëroben und anaëroben Culturen zeigten ganz auffallende Uebereinstimmung. „Die Hefezellen sind vollkommen daran angepafst, ihre Energie nicht durch Oxydation, sondern durch Spaltung des Zuckers zu gewinnen, dermafsen, dafs ihre Gährungsenergie durch Sauerstoff gar nicht beeinträchtigt wird und dafs sie durch keinen noch so reichlichen Luftzutritt dazu gebracht werden können, ebenso wie aërobe Organismen zu athmen.“ ——— Bei Anwendung eines Gemisches von schwach und stark vergährender Hefe — erstere vom Typus Saaz, letztere vom Typus Frohberg — entspricht der Grenzvergährungsgrad obergähriger Biere nach van Laer[2]) der am höchsten vergährenden Hefe, während die andere nur eine Verzögerung des Gährprocesses bewirkt. Soll in diesem Falle starke Nachgährung erzielt werden, so mufs die höher vergährende Hefe in Mengen zugesetzt werden, dafs sie bis zum Fassen die Gährung der Haupthefe nur ganz wenig beeinflufst. Allerdings scheinen sich praktisch die gleichen Vorgänge auch dann abzuspielen, wenn das Gemisch aus beliebigen — z. B. gleichen — Mengen der verschiedenen Heferassen zusammengesetzt wird. Unter solchen Bedingungen[3]) verlief die ganze Hauptgährung unter den äufseren Zeichen der Gährung mit der schwächeren Hefe. Es läfst sich dies (nach van Laer) daraus erklären, dafs die aufserordentlich gährkräftige Hefe Saaz, in eine Würze gebracht, sehr rasch anfängt, lebhaft zu wachsen und den Würzeextract zu ver-

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 45, S. 1443. — [2]) Ibid. 1894, Nr. 15, 443. — [3]) Ibid. 1894, Nr. 42, S. 1320; Nr. 44, S. 1408; Nr. 48, S. 1546.

gähren. Stellt man nun daneben die höher, aber langsamer vergährende Hefe Frohberg an, so bleibt diese im Anfange der Gährung stets zurück, wird gewissermafsen kalt gestellt. Dadurch wird nach Ablauf der für die Hauptgährung vorgeschriebenen Zeit nur der niedere Vergährungsgrad erreicht; sicher aber holt die höher vergährende Hefe auf dem Lagerfasse nach, was sie auf dem Bottich versäumt hat[1]); die Endvergährung, genügend lange Lagerzeit vorausgesetzt, entspricht ihrem Vergährungsgrade.

Für die Gährungsführung der Würze mufs nach Windisch[2]) mehr denn je der Grundsatz mafsgebend sein: „Hohe Vergährung im Gährbottich, im Lagerfasse nicht Nachgährung, sondern Reifung und Klärung.“ Der Durchführung dieser Praxis redet auch Delbrück[3]) auf der zwölften Generalversammlung des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei“ das Wort. Für ihn kommt es allerdings in erster Linie darauf an, dafs die Endvergährung überhaupt erreicht wird, in zweiter, dafs dies womöglich auf dem Bottich geschieht. Ein so bereitetes Bier ist haltbar, weil alle Stoffe, die zuckerartigen sowohl als auch die eiweifsartigen[4]), bei Erzielung der Endvergährung so weit verbraucht sind, dafs ein Nährmaterial für auftretende Pilze — normale oder wilde Hefen — nicht mehr vorhanden ist. Bei mangelhafter Hauptgährung verläuft die Nachgährung häufig zu rasch, es entwickelt sich zu viel Kohlensäure, das Bier erscheint durch Hefezellen, die sich von denen der Hauptgährung im Allgemeinen unterscheiden, getrübt. — Freilich ist für die Haltbarkeit eines Bieres die Kohlensäureansammlung ebenso mafsgebend, wie seine Vergährung[5]), und es könnte bei obengenannten Verfahren vielleicht nicht immer möglich sein, dem Biere die nöthige Schneidigkeit (Kohlensäuregehalt) zu geben. Dieser Eventualität entgeht man in Amerika durch Carbonisiren des fertigen Bieres. Da es sich nur um geringe Mengen von Kohlensäure handelt (ca. $^1/_{12}$ Proc.), vollzieht sich diese Zugabe leicht, indem das Bier von den Ruhebütten — kolossalen Lagerbottichen, in denen das Bier ruht, ohne zu gähren — aus nach unten durch einen Raum hindurchfällt, der unter Kohlensäuredruck steht[6]). Die hierdurch entstehenden Kosten, besonders wenn die abgängige Gährungskohlensäure — wie dies bei einigen amerikanischen Brauereien geschieht — gesammelt wird, um sie nachher dem klaren Biere wieder zuzuführen[7]), sind nur gering, die Vortheile des Verfahrens jedoch für den Brauer sehr grofse. Sie bestehen in Ersparnifs an Lagerraum, Wegfall der

---

1) Vergl. die abweichende Meinung Jörgensen's, Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 48, S. 887. — 2) Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 8, S. 227. — 3) Ibid. 1894, Nr. 24, S. 756. — 4) Vergl. Ber. 1893, S. 393. — 5) Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 8, S. 227; Nr. 13, S. 393. — 6) Anderes Verfahren s. ibid. 1894, Nr. 9, S. 266. — 7) Ibid. 1894, Nr. 12, S. 857.

Kräusenarbeit und hohem Grade von Haltbarkeit durch die im carbonisirten Biere ebenso gut wie im gespundeten gebundene Kohlensäure, und dürfte sich daher ein Carbonisiren bei geschwächter Nachgährung vielfach empfehlen [1]).

Ueber alle die fernerweitigen Lehren, welche sich aus den in Amerika üblichen Arbeitsmethoden und Apparaten auch für unsere Verhältnisse ableiten lassen, genauer zu referiren, würde über den gebotenen Raum hinausgehen. Es sei daher nur auf die Berichte Prof. Delbrück's [2]) über seine Studien der amerikanischen Brauereiverhältnisse — namentlich über die Vortheile der dort allgemein eingeführten Dampfkochung [3]) — verwiesen.

4. Spiritusfabrikation.

(M. Märcker und H. E. Schultze.)

Wie alljährlich hat die Kartoffelculturstation [4]) in Berlin auch im Jahre 1893 Anbauversuche mit neuen Kartoffelsorten in gröſstem Maſsstabe ausgeführt, und bei dieser Gelegenheit gelangten auf 19 Versuchsfeldern in den verschiedensten Theilen des Deutschen Reiches 17 Sorten zur Prüfung auf ihren Culturwerth. Gleichzeitig wurde die Frage entschieden, wie sich eine Düngung mit Chilisalpeter neben einer starken Stallmistdüngung rentire. Im Allgemeinen übertrafen bei diesen Versuchen die mittelspäten Sorten, z. B. Juwel, Professor Orth, Professor Märcker, Richter's Imperator, Dr. von Eckenbrecher, die bekannten, sehr späten Sorten, wie Athene, Fürst von Lippe, Erste von Frömsdorf, bezüglich der Erträge um ein Bedeutendes und die Dabersche ist in diesem für sie sehr günstigen Jahre von 14 anderen, mit ihr zum Vergleich angebauten Sorten geschlagen worden. Den höchsten, durchschnittlichen Knollenertrag gab Professor Märcker mit 28 474 kg Knollen pro Hectar, den höchsten Ertrag überhaupt brachte in einem Falle Juwel mit 39 800 kg. Die durchschnittlichen Erträge der gesammten Sorten betrugen 1893 bei 18,81 Proc. Stärke 23 983 kg Knollen und 4519 kg Stärke pro Hectar. Durch einen hohen Stärkegehalt von über 20 Proc. zeichneten sich einige der Paulsen'schen Züchtungen, Fürst von Lippe, Phöbus und Viola, aus. Der Einfluſs des neben der Stallmistdüngung gegebenen Chilisalpeters machte sich auf den meisten Versuchsfeldern durch Steigerung der Erträge an Knollen und Stärke in wechselndem Grade bemerkbar. Im Durchnitt von sämmtlichen, auf 10 Versuchsfeldern angebauten

---

1) Wochenschrift f. Brauerei 1894, Nr. 38, S. 1173. — 2) Ibid. 1894, Nr. 6, 7, 23. — 3) Ibid. 1894, S. 1475. — 4) Zeitschr. f. Spiritusind., Ergänzungsheft 1894, S. 42.

Sorten wurden durch einen Centner Chilisalpeter pro Morgen mehr geerntet 2940 kg Knollen, entsprechend 457,8 kg Stärke pro Hectar; im Gesammtdurchschnitt der Erträge aller Sorten auf allen Versuchsfeldern aber betrug die Ertragssteigerung durch Chili 2313,6 kg Knollen und 300,8 kg Stärke pro Hectar, obwohl gleichzeitig sich eine Depression des procentischen Stärkegehaltes um 0,41 Proc. bemerkbar machte, so daſs selbst in letzterem Falle sich noch eine Verwendung des Chilis bezahlt gemacht hatte.

Diese Versuche liefern den schlagenden Beweis, wie groſse Fortschritte gegen früher die moderne Kartoffelzüchtung gemacht hat.

Bei einigen Versuchen über die Wirkung extrem starker Düngungen zu Kartoffeln, als welche 800 kg Kainit, 400 kg Superphosphat und 600 kg Chili pro Hectar vorgeschlagen waren, wurden auſserordentlich wechselnde und unsichere Resultate erhalten. In allen Fällen trat zwar gleichmäſsig eine durchschnittliche Depression von 2,4 Proc. Stärke auf, aber die Wirkung der Düngung auf die Erträge äuſserte sich bald in einer Verminderung, bald in einer Erhöhung derselben. Erheblich gröſsere Ernten wurden jedoch unter diesen Bedingungen erhalten bei der Daberschen (8480 kg) und bei Imperator (9180 kg) pro Hectar.

Auf die von F. Heine 1893 [1]) ausgeführten, vergleichenden Anbauversuche mit verschiedenen Kartoffelsorten kann an dieser Stelle nur aufmerksam gemacht werden.

Die durch das Branntweinsteuergesetz von 1887 herbeigeführte Einschränkung der Kartoffelbrennereien, in Verbindung mit den zu den billigsten Preisen zur Verfügung stehenden, groſsen Melassemengen und der Abschlieſsung der ausländischen Märkte gegen die deutsche Spirituseinfuhr, lassen entweder ein Zurückgehen des Kartoffelanbaues auf leichten Böden und damit auch der Viehhaltung und der Körnerproduction dieser Gegenden voraussehen, welche Einschränkung nach Märcker die Productionsfähigkeit derartiger Böden um 40 bis 50 Proc. vermindern würde, oder in guten Kartoffeljahren eine Ueberproduction an Kartoffeln und damit einen entsprechenden Preissturz dieses Artikels erwarten. In beiden Fällen würde eine schwere Schädigung der Landwirthschaft und weiter Kreise der Consumenten, also ein groſser wirthschaftlicher Nachtheil, die unmittelbare Folge sein. In Anbetracht nun der groſsen, auf dem Spiele stehenden Interessen haben auf Anregung des Vereins der Spiritusfabrikanten Deutschlands der Verein der Stärkeinteressenten, die Deutsche Landwirthschaftsgesellschaft und mehrere landwirthschaftliche Vereine ein Preisausschreiben erlassen, welches für die Herstellung von Kartoffelconserven im Massenbetriebe nach einem allen Ansprüchen genügenden Ver-

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind., Ergänzungsheft S. 86.

fahren einen Preis von 15 000 Mark aussetzt. Das auf diesem Wege herzustellende Fabrikat mufs für die menschliche Ernährung, für Fütterungszwecke und für die Verwendung in den landwirthschaftlichen Nebengewerben geeignet sein. Die zur menschlichen Ernährung bestimmte Dauerwaare mufs bei den verschiedenen Zubereitungsarten in der Küche in ihrem Geschmack und Aroma den frischen Kartoffeln nahe kommen und auch ein appetitliches Aussehen beibehalten, so dafs dieselbe eventuell zum Export für kartoffelarme Länder sich eignet. Die zur Verfütterung kommenden Conserven müssen die leichte Verdaulichkeit der frisch, gekocht oder als Kartoffelsuppe verfütterten Kartoffeln besitzen. Der Rohstoff für Brennereien oder Hefefabriken mufs sich leicht verzuckern und vergähren lassen. Die Herstellungskosten dieser Fabrikate müssen sich in denjenigen Grenzen halten, dafs in kartoffelreichen Jahren hergestellte Waare in Jahren geringerer Ernte mit frischen Kartoffeln concurriren kann.

Die Herstellung des wirksamsten Roggen- und Weizenmalzes war ebenfalls seitens des Vereins der Spiritusfabrikanten zum Gegenstand eines Preisausschreibens gemacht worden, um festzustellen, bis zu welchem Grade Roggenmalz bei der Verzuckerung der Maische das Gerstenmalz ersetzen kann. Heyduck untersuchte nun in Gemeinschaft mit Goldiner die von 27 Preisbewerbern eingesandten 24 Roggen- und 3 Weizenmalze und berichtet[1]) über die Ergebnisse dieser Untersuchungen, welche sich nicht nur auf die Bestimmung der Verzuckerungskraft, die Ermittelung des Gesammtproteïns und des löslichen Proteïns der Malze, sondern auch auf die Feststellung des Hectolitergewichts und der Korngröfse des zum Mälzen verwendeten Getreides erstreckte. Die Wirksamkeit des besten Malzes in Bezug auf Verzuckerung wurde gleich 100 gesetzt und diejenige der übrigen Malze hierauf bezogen.

Die beim Roggenmalz erhaltenen, darauf bezüglichen Zahlen schwankten zwischen 100 und 45; es traten also sehr grofse Unterschiede hervor, welche sich durch die recht verschiedene Beschaffenheit des vermälzten Getreides erklären, dessen Hectolitergewicht zwischen 65 und 75 kg lag. Verarbeitet waren mit einer einzigen Ausnahme Winterroggen, und der eine Sommerroggen war sehr kleinkörnig und leicht und hatte dennoch das beste Malz geliefert. Im Uebrigen schienen Gröfse und Schwere des Kornes nicht in einer bestimmten Beziehung zur diastatischen Kraft des daraus erzeugten Malzes zu stehen. Wichtiger ist ohne Zweifel für die

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, Ergänzungsheft S. 26; ibid., Nr. 17, S. 134 u. Nr. 18, S. 142.

Herstellung des wirksamsten Malzes der Proteïngehalt des Roggens. So hatte der erwähnte Sommerroggen einen Proteïngehalt von 14 Proc. und übertraf hierin sämmtliche verwendete Winterroggen. Die sechs besten Malze mit einer Verzuckerungskraft von 100 bis 80 wiesen einen durchschnittlichen Proteïngehalt von 13 Proc., die übrigen 18 mit einer diastatischen Wirkung von 75 bis 45 einen solchen von 11 Proc. auf. Gleiche Beziehungen bestehen zwischen dem Gehalt der Malze an löslichem Proteïn und deren Verzuckerungsvermögen, denn das beste Malz enthielt $6^1/_2$ Proc. lösliches Proteïn, die sechs besten im Mittel $5^1/_2$ Proc., die übrigen 18 im Mittel $4^1/_2$ Proc. Während bei der Gerste nach früheren Untersuchungen die kleinkörnigen, leichten Sorten die proteïnreichsten sind und aus diesem Grunde sich vorzugsweise zu Malzgerste eignen, hat sich bei Roggen das gleiche Verhältnifs nicht nachweisen lassen, so dafs man aus Gröfse und Hectolitergewicht desselben nicht auf hervorragende Verwendbarkeit zu Mälzereizwecken schliefsen darf. Im Ganzen waren die anläfslich dieses Preisausschreibens eingesandten Malze länger gewachsen, als die bei früheren, ähnlichen Gelegenheiten untersuchten, denn bei 14 Sorten hatte der Blattkeim über ein- bis zweifache und in zwei Fällen sogar die dreifache Kornlänge. Immer waren lang gewachsene, stickstoffreiche Malze die wirksamsten, aber es kamen auch Fälle vor, in denen aus proteïnärmerem Roggen hergestellte Malze mit sehr langen Blatt- und Wurzelkeimen kürzer gewachsene mit hohem Proteïngehalt bedeutend übertrafen, so dafs also die stark verzuckernde Wirkung hauptsächlich dem starken Auswachsen zuzuschreiben ist. Die Vermälzung des Roggens erfolgt am zweckmäfsigsten mit Gerste zusammen, nachdem beide Getreidearten, die eine ungleiche Weiche erfordern, gesondert geweicht worden sind, weil Roggen allein auf der Tenne sehr fest liegt, sich sehr leicht stark erhitzt und auch beim Wenden die Blattkeime sehr häufig abgebrochen werden. Beide Nachtheile treten im Gemenge mit Gerste nicht hervor. Die Laboratoriumsversuche bestätigen die in der Praxis mit Roggen erhaltenen Ergebnisse, nach welchen Vergährung und Spiritusausbeute bei Verwendung von Roggen- oder Gerstenmalz sich völlig gleich sind und auch irgend welche ungünstige Veränderungen bei der Säuerung des Hefegutes und der Maischen sich nicht gezeigt haben.

Bei der Preisbewerbung um bestes Weizenmalz concurrirten nur drei Proben, so dafs noch zwei andere Sorten zum Vergleich herangezogen wurden, von denen die eine einer gröfseren Brennerei, die zweite einer Weifsbierbrauerei entstammte. Bezüglich des Verzuckerungsvermögens zeigten sich wieder ebenso grofse Schwankungen als beim Roggenmalz; die Werthe liegen zwischen 100 und 58 für Brennmalz, für Braumalz sogar bei 49. Verarbeitet

wurden ausschliefslich Winterweizensorten, zwei gelbe und ein weifser Weizen, welcher letztere in Uebereinstimmung mit der Anschauung der Praxis, dafs weifser Weizen sich vorzugsweise zur Mälzung eignet, thatsächlich das beste Malz geliefert hatte. Auch hier zeigte sich der ausschlaggebende Einflufs des Gehaltes der Malze an Gesammt- und an löslichem Proteïn und der gröfseren und geringeren Keimlänge, und zwar in der Weise, dafs ein hoher Gehalt an löslichem und Gesammtproteïn bei einer Blattkeimlänge bis zu $1^1/_2$facher Länge des Kornes von der gröfsten Verzuckerungskraft begleitet war. Selbst unter Berücksichtigung der mit dem langen Auswachsen verbundenen, nach Versuchen etwa 17 Proc. betragenden Substanzverluste ist diese Arbeitsweise für Brennereizwecke immer noch von sehr grofsem Vortheil. Im Allgemeinen eignen sich nach den Erfahrungen, die man gelegentlich dieser Preisausschreiben sammeln konnte, alle drei Getreidearten in gleichem Grade zur Erzeugung eines Malzes von gröfstem Verzuckerungsvermögen, wenn Malzgetreide mit hohem Gehalt an löslichem und Gesammtproteïn verarbeitet und für längeres Auswachsen der Keime Sorge getragen wird.

In neuerer Zeit sind wiederholt Zerkleinerungsvorrichtungen für Maische aufgetaucht, so dafs nach Wittelshöfer[1]) wohl eine Betrachtung über den Werth derartiger Apparate angezeigt erscheint. Bei Entwickelung des Hochdruckverfahrens in den Kartoffelbrennereien verschwanden dieselben aus dem Betriebe oder wurden doch für den gedachten Zweck nicht mehr angewandt, weil man sich überzeugt hatte, dafs durch die Verbesserung der Form der Dämpfer, durch die Vervollkommnung der Dampfeinströmungen und durch die richtigere Leitung des Dämpfprocesses die in den deutschen Brennereien üblichen Rohmaterialien, vielleicht mit Ausnahme des Roggens, leicht in eine Form sich umwandeln lassen, welche bei zweckentsprechender Maischwirkung, also bei schneller Vermischung des Malzes mit der gedämpften Masse, eine vollkommene Aufschliefsung und Ausnutzung der Stärke gestatten.

Wenn nun trotzdem derartige Apparate in letzter Zeit vielfach gerühmt und mit Eifer eingeführt werden, so kann der Grund hierfür bei normalen Kartoffeln nur in der feineren, dünneren Beschaffenheit der mit ihrer Hülfe erzeugten Maische, die so vielleicht einen geringeren Steigraum erfordert, liegen, nicht aber in der eigentlichen Aufschliefsung der Stärke. Eine gewisse Berechtigung mögen dieselben haben bei der Verarbeitung von unnormalem Material, mithin für trockenfaule und kranke Kartoffeln, bei welchen durch wiederholte Zerkleinerung vielleicht eine etwas

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, S. 289.

bessere Aufschliefsung erreicht werden könnte; aber auch in diesem Falle dürfte es angebracht sein, den Werth der Zerkleinerungsapparate und namentlich der Ausblasevorrichtungen nicht zu überschätzen.

Assmann[1]) macht dagegen geltend, dafs bei drei Atmosphären Druck — und es giebt eine gröfsere Anzahl von Brennereien, die höchstens bei diesem Druck arbeiten können — selbst bei normalem Maischmaterial in seltenen Fällen eine völlige Aufschliefsung erreicht wird, besonders bei Verwendung von Henzedämpfern älterer Construction, und in diesem Falle sind die Zerkleinerungsapparate ebenso am Platze, wie bei der Verarbeitung von trockenfaulen und kranken Kartoffeln, wie auch von Mais und Getreide. Die Aufserbetriebsetzung der alten Vorrichtungen für den gleichen Zweck liefert nach Assmann noch nicht den Beweis für die Entbehrlichkeit derselben, sondern zeigt nur, dafs die Maschinentechnik sich den Anforderungen der Praxis bisher nicht anzupassen verstand; alle früheren Systeme waren viel zu complicirt, während Assmann's neuere Construction einfacher ist, keine Dampfkraft erfordert, zweckentsprechender arbeitet und eine gefahrlose Reinigung während des Betriebes in wenigen Minuten ermöglicht.

Für die bisher fast ausschliefslich durch die Diastase bewirkte Verzuckerung der Maische hat man sich neuerdings auch wohl eines von Takamine eingeführten, japanischen Pilzes bedient, der nicht nur in frischem, sondern auch in gedarrtem Zustande als versendbare Dauerwaare angewandt werden kann. Die Züchtung dieses Pilzes erfolgt auf durch Behandlung mit Dampf sterilisirtem und abgekühltem Reis, auf welchem man die Sporen des Pilzes aussäet. Auf diesem Nährboden entwickelt sich derselbe in wenigen Tagen derartig, dafs das ganze Material mit einem Schimmelrasen bedeckt ist, welches dann vor Entwickelung der Sporenköpfchen in getrockneter Form ohne Weiteres verwendet werden kann. Die gleiche Wirkung äufsert ein wässeriger, filtrirter Auszug des frischen Materials. Die Frage, ob dieser Pilz die Stärke ebenso vollkommen in Maltose umzuwandeln vermag, als die Diastase, ist von Delbrück[2]) auf Grund von sorgfältigen, vergleichenden Versuchen in bejahendem Sinne entschieden, so dafs nach dessen Ansicht wohl eine Prüfung desselben in der Praxis angebracht sein dürfte.

Die Verarbeitung der Melasse, des Rohmaterials der Melassebrennereien, verursacht zuweilen Schwierigkeiten, die nicht in der schlechten Beschaffenheit der verwendeten Hefe und der Anwesen-

---

[1]) Zeitschrift für Spiritusind. 1894, S. 309. — [2]) Ibid. 1894, Ergänzungsheft S. 25.

heit von Nebenfermenten in den Maischen ihren Grund haben, sondern deren Ursachen in der zu vergährenden Melasse selbst liegen und welche immer von einer nur theilweisen, mangelhaften Vergährung des in der Maische enthaltenen Zuckers und von einer mehr oder weniger schlechten Spiritusausbeute begleitet sind. Die genaue Kenntnifs dieser Ursachen und deren Bekämpfung hat also nicht nur theoretisches, sondern auch grofses, praktisches Interesse. Bearbeitet wurden diese Fragen bisher von verschiedenen Autoren, welche die flüchtigen Fettsäuren und die salpetrige Säure als gährungshemmend erkannten und deren Beseitigung durch Uebersäuerung der Maische mit Schwefelsäure unter nachfolgendem, starkem Aufkochen oder deren Unschädlichmachung durch Neutralisiren empfahlen. Vielfach sind diese Mittel auch mit Erfolg angewandt; häufig machte sich jedoch auch bei Befolgung dieser Rathschläge nicht die gewünschte Besserung der Vergährung und der Ausbeuten bemerkbar. Später haben andere Forscher [1]) darauf hingewiesen, dafs Schwergährigkeit durch Gegenwart von Bacterien in den Melassen hervorgerufen wird, dadurch, dafs dieselben in den Maischen sich schneller entwickeln als die Hefe und deren Wachsthum schädigen. Schon 1885 war Meyer in Uerdingen a. Rh.[2]) ein Reinigungsverfahren zur Entfernung der Bacterien aus Maischen patentirt, welches auf einem Zusatz von voluminösen Körpern, wie Thonerdehydrat und Kieselsäure, beruht; sodann machte Graeger[3]) den Vorschlag, schwergährige, concentrirte Melassen mit einem bestimmten Säureüberschufs auf 60 bis 75° C. zu erwärmen und die sich bei dieser Behandlung ausscheidenden, als Gift auf die Hefe wirkenden Stoffe durch Filtration der verdünnten oder unverdünnten Melassen zu beseitigen.

Im Moniteur Scientifique Quesneville, Märzheft 1894, veröffentlicht nun Effront[4]) eine Reihe denselben Gegenstand betreffender Untersuchungen, die die Ansicht bestätigen, dafs die flüchtigen Säuren in den Melassen allein nicht die Schwergährigkeit veranlassen, sondern dafs sich in diesen auch noch Fermente mit gleicher Wirksamkeit vorfinden können. Die Isolirung dieser Bacterien durch Erzeugung von Gelatineculturen war insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als hierbei Arten erhalten wurden, welche, in normalgährende Melassen übertragen, entweder von gar keinem Einflufs auf die Vergährung waren, oder doch nur eine leichte Verzögerung derselben herbeiführten. In den letztgenannten Fällen konnten überdies durch Aufkochen oder durch Zusatz von Fluoriden die gährungshemmenden Einflüsse unschädlich gemacht

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1889, S. 246. — [2]) Ibid. 1894, S. 101. — [3]) Ibid. 1893, S. 390. — [4]) Ibid. 1894, S. 86.

werden. Die in Reinculturen gezüchteten Bacterien waren also nicht als diejenigen Arten anzusehen, die in bestimmten Melassen das Gährungshindernifs bilden. Im Verlauf seiner Untersuchungen hatte nun Effront die Beobachtung gemacht, dafs ein kleines Quantum schwergähriger Melasse im Gemenge mit normalgährendem Material Schwergährigkeit zu erzeugen vermag, dafs ferner die dadurch hervorgerufene, gährungshemmende Wirkung durch Aufkochen nicht beseitigt wird und dafs aufserdem diese Wirkung bei einer Aussaat der Bacterien während des Verlaufes der Gährung ungleich energischer auftritt, als wenn eine solche bei Beginn der Gährung erfolgt. Die in Betracht kommenden Fermente mufsten also sehr widerstandsfähig gegen hohe Temperaturen sein und konnten allenfalls zur Classe der anaëroben Bacterien gehören. Ein Versuch, dieselben durch Aussaat in sterilisirten Lösungen von aufgekochten, normalgährenden Melassen in einer Atmosphäre von sterilisirter Kohlensäure zu züchten, führte zu dem Resultat, dafs in dem zugeschmolzenen und auf einer Temperatur von 30° C. gehaltenen Kölbchen nach Verlauf einiger Tage die Glaswandungen mit Anhäufungen kleiner, zäher Knäuel bedeckt waren, die unter dem Mikroskop sich als kleine, durch eine klebrige Substanz zusammengehaltene Stäbchen erwiesen.

Aus dieser ersten Cultur wurden andere Culturen erhalten, welche, in sterile Lösungen normaler Melassen übertragen, Schwergährigkeit hervorriefen und wahrscheinlich wegen ihrer klebrigen Umhüllung eine grofse Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen, gegen Säuren und antiseptische Mittel in den üblichen und wegen der Hefe zulässigen Gaben besafsen. Aus letzterem Grunde schlug Effront den Weg ein, durch Bildung von Niederschlägen in den Maischen die Bacterien gewissermafsen auszufällen, und zu diesem Zwecke bediente er sich pro 100 kg Melasse eines Zusatzes von 25 g Tannin zu den auf 18° Balling verdünnten Maischen unter Erwärmung bis nahe zum Siedepunkt oder unter Aufkochen. Die vom Niederschlag abgehobene Maische vergohr dann in normaler Weise. Pikrinsäure, in gleichen Quantitäten angewandt, lieferte gleich günstige Resultate, doch ist diese wegen der für die Schlempe aus ihrer Anwendung erwachsenden Unzuträglichkeiten für die Praxis nicht zu empfehlen. In gleichem Sinne wirkte das Eiweifs von drei bis vier Eiern, nachdem es in der Lösung von 100 kg Melasse vertheilt und durch Erhitzen zum Coaguliren gebracht war; ebenso Thonerdehydrat. Die Spiritusausbeuten so vorbereiteter Maischen waren dann nur noch von der Beschaffenheit der angewandten Hefe und der in der Brennerei herrschenden Reinlichkeit abhängig, und konnten andere Nebengährungen leicht durch antiseptische Mittel, besonders durch Flufssäure, bekämpft werden.

Im Anschlufs an diese Arbeiten Effront's mag eine Abhandlung Bau's [1]) Erwähnung finden, in welcher derselbe auf den Gehalt mancher Melassen an einer zuerst von Loiseau, später von Tollens und von Scheibler aufgefundenen Zuckerart, der sog. Raffinose, Melitose oder Melitriose, aufmerksam macht, welche von Oberhefe nur zu einem Drittel, von Unterhefe aber vollständig vergohren wird. Dieser Zucker findet sich je nach den Jahrgängen in aufserordentlich wechselnden Mengen in den Melassen, so dafs sein Vorkommen als eine weitere Ursache der Schwergährigkeit angesehen werden kann. Nach Bau's Ansicht dürfte in diesem Falle eine gemeinschaftliche Verwendung von Ober- und Unterhefe, als welche letztere vielleicht die Hefe Saaz wegen ihrer energischen Gährwirkung in Betracht käme, zu empfehlen sein.

Bei der Anwendung der Reinzuchthefe II, derjenigen Rasse, die sich in der Praxis am besten bewährte, traten sehr häufig Schaumgährungen und im Gefolge dieser unangenehmen Gährungsform grofse Verluste auf, welche die bereits im vorjährigen Bericht, S. 398 ff. besprochenen Mafsregeln Delbrück's zur Erforschung der Ursachen derselben zur Folge hatte. Die Resultate dieser Arbeiten hatten das Wesen der Schaumgährung, soweit die letztere von den Eigenschaften der verwendeten Hefe abhängig ist, vollständig klar gelegt und die Mittel zur Bekämpfung dieses Uebelstandes auffinden lassen. Die als wirksam befundenen Mittel bestanden in einer bestimmten Art und Weise der Hefeführung, welche an demselben Orte schon gleichfalls ausführlich beschrieben wurde. In einem weiteren Beitrag zur Unterdrückung der Schaumgährung macht nun A. Hesse, Märzdorf [2]), darauf aufmerksam, dafs diese Schaumgährung bei Verwendung einer aufserordentlich gährkräftigen Hefe und gut wirkender Vormaischbottiche die normale Gährungsform ist und immer dann auftritt, wenn neben einer solchen Hefe Maltose und Dextrin in den Maischen in normalem Verhältnifs sich vorfinden. Wird dieses Verhältnifs zu Ungunsten der Maltose verschoben, wie dies bei Anwendung nur eines Theiles des erforderlichen Malzes zur Verzuckerung im Vormaischbottich bei der Maischtemperatur und bei Benutzung des Malzrestes bei Temperaturen von 20 bis 14^0 R. immer der Fall sein wird, so tritt Schaumgährung überhaupt nicht mehr ein, die ganze Gährung verläuft ruhiger und gleichmäfsiger und verliert erst dann an Intensität, wenn gröfsere Alkoholmengen sich gebildet haben. Dieser Verlauf der Gährung erklärt sich aus dem Umstande, dafs die nach der Hesse'schen Vorschrift bereiteten Maischen in Folge der geringeren, zur Verzuckerung benutzten Malzmengen der Hefe keinen zu grofsen Ueberschufs an Maltose bieten, dafs dieselben dafür aber gröfsere

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, S. 366. — [2]) Ibid. 1894, 19, 153.

Quantitäten ungeschädigter, kräftig wirkender Diastase enthalten, welche auch bei den niedrigeren Temperaturen hinreichende Mengen von Dextrin in Zucker umwandeln und auf diese Weise die Nachtheile der ursprünglich schlechten Verzuckerung schon in den ersten 24 Stunden ausgleichen können.

Da ein Malzzusatz zur kalten Maische weder einen nachtheiligen Einfluſs auf die Vergährung, noch auf die Säurezunahme ausübt, so ist in der getheilten Anwendung des Malzquantums ein geeignetes Verfahren zur Bekämpfung einer bestimmten Form der Schaumgährung gefunden.

Heinzelmann[1]) konnte bei einer Reihe von Versuchen bestätigen, daſs bei Einhaltung dieser Vorschriften thatsächlich die sonst immer sich einstellende Schaumgährung vermieden wurde. In der Absicht, die Stärke des zur Nachverzuckerung verwendeten Malzes besser auszunutzen, stellte derselbe aus dem zu einer Maische bestimmten Malzquantum stärkefreie Diastaselösungen her, maischte die Träber mit der aus dem Henzedämpfer ausgeblasenen Kartoffelmasse und setzte das Filtrat der 14° R. kalten Maische hinzu, ohne indessen die gleiche Wirkung wie mit gequetschtem Malze herbeiführen zu können.

Gelegentlich einer Versammlung der Spiritusfabrikanten erwähnte Delbrück[2]) die bekannte, in Amerika gebräuchliche, eigenartige Herstellungsweise von leistungsfähiger Hefe bei Beginn jeder Campagne, nach welcher man gehopfte Malzmaischen an der Luft ohne weiteren Zusatz in Naturgährung übergehen läſst, diese gährende Masse dann in andere, auf gleiche Art vorbereitete Maischen überträgt und durch Fortsetzung dieses Verfahrens schlieſslich eine vorzügliche Stellhefe aus der in der Luft vorhandenen, wilden Hefe erzeugt. Nach Delbrück ist dieses uralte Verfahren eine Art Reinzucht, welche sich von der Auswahl der zur Zucht zu verwendenden Zellen mittelst des Mikroskops oder der Anwendung der einzelnen Zelle dadurch unterscheidet, daſs durch Benutzung eines besonderen Klimas für die Hefezucht alle nicht gegen hohen Alkohol- und Säuregehalt widerstandsfähigen Rassen von Hefe- und Spaltpilzen aus dem aus der Luft eingefangenen Hefegemisch ausgeschieden und beseitigt werden. Delbrück beabsichtigt, diese Hefe in Bezug auf ihre Leistungsfähigkeit mit Rasse II zu vergleichen und auſserdem die Beobachtung von Windisch zu verwerthen, daſs der von allen Hefen bei der Gährung als Nebenproduct erzeugte Aldehyd ein starkes Spaltpilzgift ist. Vielleicht kann es gelingen, die Hefe II zu ersetzen durch eine gegen Spaltpilze unempfindliche Rasse, welche sich durch Er-

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 20, 161. — [2]) Ibid. 1894, S. 25, Ergänzungsheft.

zeugung von ihr selbst unschädlichen Spaltpilzgiften selbst zu vertheidigen und dann jedenfalls noch bessere und sicherere Resultate zu liefern vermag, als bis jetzt mit Reinhefe erzielt worden sind.

Auf ein neues Verfahren der Reinigung alkoholischer Flüssigkeiten von empyreumatischen Oelen etc. von E. de Cuyper[1]) durch Destillation über Torf oder durch gleichzeitiges Hindurchleiten der alkoholischen Dämpfe durch Torfschichten kann hier nur hingewiesen werden; ebenso mögen die Methoden und Apparate von Saint Martin, Paris[2]), und von Villon[3]) zum künstlichen Reifmachen und Altern von Alkohol mittelst Ozons oder Sauerstoffs an dieser Stelle Erwähnung finden.

Die quantitative Bestimmung der Kohlehydrate, wie sie zur Zeit allgemein für die Zwecke der Gährungsgewerbe üblich ist, erfolgt fast ausnahmslos auf indirectem Wege in der Weise, dafs die Stärke entweder durch Vermittelung der Diastase oder mittelst Hochdruckes in eine lösliche Form umgewandelt, dann mit Säure invertirt und die hierbei entstehende Dextrose durch Reduction mit Fehling'scher Lösung bestimmt wird.

Die Nachtheile und Schattenseiten dieser Methoden, von denen diejenige unter Anwendung von Diastase sich besonders für Brauerei und Stärkefabrikation eignet und auch wohl für die Spiritusfabrikation die brauchbarsten Resultate geben dürfte, sind ziemlich bekannt und werden auch noch neuerdings von E. Schulze[4]) zum Theil ausführlich besprochen. Die directen Stärkebestimmungsmethoden, von denen mehrere ebenfalls in Vorschlag gebracht wurden, liefern wenig befriedigende Resultate und haben sich sämmtlich nicht bewährt; ebenso ist die Ermittelung des Stärkegehaltes der Kartoffeln durch Bestimmung des specifischen Gewichts derselben keine wissenschaftlich genaue Methode, obgleich die letztere in Folge ihrer schnellen und leichten Ausführbarkeit in der Praxis grofse Verbreitung gefunden hat.

Auf Veranlassung Delbrück's hat nun A. Munsche[5]) eine Methode ausgearbeitet und beschrieben, welche gestattet, den Stärkegehalt stärkehaltiger Materialien auf physiologischem Wege quantitativ zu bestimmen. Auf diese Art der Analyse hatte früher schon Pasteur hingewiesen, Delbrück und Petzold hatten dieselbe zur Bestimmung des Zuckers zur Anwendung gebracht und auch Jodlbaur und Hansen u. A. hatten sie zur Untersuchung der Zuckerarten unter Benutzung von Reinhefe empfohlen. Ihren

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, S. 399; D. R.-P. 77544 vom 1. Juli 1893. — [2]) Ibid. 1894, 21, 171; D. R.-P. 72951 vom 17. Sept. 1892. — [3]) Revue internationale des falsifications 7, 25—28; Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 2, 11. — [4]) Chem.-Ztg. 1894, S. 29 und Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 18, 146. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 25, 202 und 26, 209.

weiteren Ausbau verdankt die physiologische Methode der Berliner Schule, und namentlich verdienen die in der Wochenschrift für Brauerei veröffentlichten, hierauf bezüglichen Untersuchungen Bau's der Erwähnung. Schon von Pasteur wurde vor Jahren der Nachweis geliefert, dafs Rohrzucker sich völlig vergähren läfst, und dafs die Gährungsproducte in einem constanten Verhältnifs zum angewandten Zucker stehen. In Jodlbaur's Untersuchungsresultaten, welche die vollständige Vergährbarkeit aller überhaupt gährfähigen Zuckerarten unter geeigneten Bedingungen erwiesen, finden sich für Rohrzucker in Bezug auf die Gährungsproducte, die Kohlensäure und den Alkohol, Zahlen, welche mit denjenigen Pasteur's scharf stimmen, obwohl Pasteur mit Brauereihefe und Jodlbaur theilweise mit Reinhefe unter den günstigsten Verhältnissen arbeitete; ebenso sind Jodlbaur's Werthe für Dextrose und wasserfreie Maltose, wenn man die Zusammensetzung dieser Zuckerarten berücksichtigt, denen Pasteur's für Rohrzucker fast gleich. Die Angabe Pasteur's, dafs bei der alkoholischen Gährung immer geringe Mengen von Bernsteinsäure, Glycerin und unbestimmten Stoffen sich bilden und nur ca. 94 bis 95 Proc. des angewandten Zuckers in Alkohol und Kohlensäure gespalten werden, hatte somit durch Jodlbaur ihre Bestätigung gefunden. Dennoch war für den vorliegenden Zweck eine abermalige Prüfung der Frage, ob die Diastase des Gerstenmalzes im Stande sei, eine quantitative Umwandlung der Stärke in Maltose herbeizuführen, so dafs bei absolut reiner Gährung sich unter Berücksichtigung des Pasteur'schen Factors aus dem gebildeten Alkohol und der Kohlensäure der Stärkegehalt rechnerisch ermitteln lasse, geboten. Munsche verfuhr bei dieser Prüfung in folgender Weise: 14 g reine, trockene Stärke wurden zunächst in 100 ccm destillirtem Wasser angerührt und mit 25 ccm eines Grün- oder Luftmalzauszuges (1 Malz : 4 Wasser) bei steigender Temperatur verflüssigt. Nach eingetretener Lösung erfolgte durch Zusatz von 75 ccm desselben Malzauszuges eine möglichst vollständige Verzuckerung der Stärke bei Temperaturen zwischen 49 bis 51° R. und sodann die Einhaltung einer Temperatur von 52° R. während $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden zwecks Abtödtung der aus dem Malze stammenden Organismen. Die nun schnell abgekühlte Lösung wurde mit einer etwa 50 Proc. der angewandten Stärke betragenden, mit 3 ccm Heyduck'scher Nährlösung (50 g saures phosphorsaures Kali und 17 g schwefelsaure Magnesia auf ein Liter Wasser) angerührten Reinhefemenge (Rasse II) versetzt und die Gährung bei 26 bis 27° R. zu Ende geführt. Wie die Prüfung der filtrirten Gährflüssigkeiten mit Fehling'scher Lösung zeigte, gelang es unter diesen Bedingungen, die vollständige Beseitigung aller reducirenden Substanzen in 72 Stunden sicher zu erreichen, so dafs also das Dextrin unter

der Nachwirkung der Diastase vollkommen in Maltose umgewandelt und die Gesammtmenge der gährungsfähigen Umwandlungsproducte der Stärke vergohren sein mufste. Versuche, die Gährdauer durch Zusatz von gereinigten Träbern abzukürzen, schlugen wahrscheinlich aus dem Grunde fehl, weil die nachträgliche Diastasewirkung auf die Dextrine sich in dieser Weise nicht beschleunigen läfst. Die durch Wägung der entwichenen und in den Gährflüssigkeiten gelöst gebliebenen Kohlensäure ermittelte Durchschnittszahl für Kohlensäure beträgt 51,29 Proc. der Stärke, kommt damit der Pasteur'schen Zahl von 51,55 Proc., berechnet aus Dextrose, am nächsten und findet eine Bestätigung ihrer Richtigkeit durch die Resultate der gleichzeitig ausgeführten Alkoholbestimmungen, nach welchen 100 g reine, trockene Stärke 53,43 g Alkohol lieferten. Die Ergebnisse dieser Arbeit beweisen die Zuverlässigkeit der von Pasteur und Jodlbaur bezüglich der Hauptproducte der alkoholischen Gährung aufgestellten Sätze, zeigen die Durchführbarkeit einer quantitativ vollständigen Umwandlung der Stärke vermittelst der Diastase in Gegenwart der Reinhefe II und ermöglichen mit Hülfe der beiden für Alkohol und Kohlensäure gegebenen Factoren zuverlässige, quantitativ genaue Bestimmungen des Stärkemehls in allen stärkemehlhaltigen Materialien. Bei Anwendung der neuen Methode werden alle jene Fehler vermieden, die in Folge der Einwirkung von Säuren bei der Invertirung auf die durch Hochdruck oder durch Benutzung von Diastase in Lösung übergeführten stickstofffreien Extractivstoffe hervorgerufen werden.

Ueber eine Fehlerquelle des Röse'schen Verfahrens zur Bestimmung des Fuselöls im Spiritus berichtet Glasenapp[1]). Das Verfahren beruht bekanntlich auf der Volumvergröfserung eines abgemessenen Quantums Chloroform beim Schütteln mit einem gleichfalls bestimmten Volumen des eventuell auf einen Gehalt von 30 Volumprocent verdünnten Alkohols, welche durch das Uebergehen der Fuselbestandtheile in dasselbe verursacht wird. Bei genauer Einhaltung sämmtlicher Versuchsbedingungen, der vorgeschriebenen Concentration der Flüssigkeiten und der Temperaturen liefert die Methode genaue Resultate und dürfte aus diesem Grunde zur Zeit für diesen Zweck auch wohl am meisten angewandt werden.

Eine bis jetzt dem Anscheine nach übersehene Fehlerquelle des Verfahrens bildet der Kohlensäuregehalt mancher Rohspiritussorten und auch des vom Ilges-Automat stammenden Feinsprits, in welchem dieses Gas einen nie fehlenden Bestandtheil bildet. Die Gegenwart der Kohlensäure verursacht eine entsprechende Vermehrung der Steighöhe des Chloroforms beim Ausschütteln des

---

1) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 21, 169.

Spiritus, und diese letztere ist eine Folge zweier Vorgänge, da einerseits die Kohlensäure das specifische Gewicht des Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser vergröſsert, andererseits dasjenige des Chloroforms entsprechend vermindert. Eine kohlensäurehaltige Spritwassermischung von 0,96564 spec. Gewicht wird nach diesen Andeutungen nicht genau 30 Volumproc. Alkohol enthalten, sondern entsprechend seinem Gehalte an Kohlensäure eine gröſsere Menge. Von der Genauigkeit des Volumverhältnisses zwischen Alkohol und Wasser aber ist das Ergebniſs der Bestimmung des Fuselölgehaltes in so hohem Grade abhängig, daſs schon geringe Abweichungen davon dasselbe bedeutend modificiren können und aus diesem Grunde der in Wirklichkeit höhere Alkoholgehalt derartiger, kohlensäurehaltiger Spritwassermischungen wegen seiner, eine Vermehrung der Steighöhe des Chloroforms hervorrufenden Wirkung nicht vernachlässigt werden darf. Die Verminderung des specifischen Gewichts des Chloroforms durch Absorption des Gases ist von einer Volumvergröſserung der absorbirenden Flüssigkeit begleitet, und darum bewegt der daraus sich ableitende Fehler sich ebenfalls in erhöhender Richtung. Bei Auſserachtlassung dieser durch ein und dieselbe Kohlensäuremenge entstehenden Fehler, welche beide das Resultat der Fuselölbestimmung zu hoch ausfallen lassen, kann man über den Gehalt von Rohspiritus sowohl, als auch ganz besonders über denjenigen des Automatfeinsprits an den in Rede stehenden Bestandtheilen ein ganz falsches Bild gewinnen. Nach Glasenapp ist es daher zur Erlangung richtiger Zahlen unerläſslich, die Kohlensäure eines abgemessenen Quantums Alkohol entweder durch Zusatz solcher Mengen Kalkwasser von bekanntem Gehalt, wie sie zur Fällung der Kohlensäure gerade ausreichen, zu entfernen und den klaren, kohlensäurefreien Alkohol dann unter Einhaltung der Vorschriften weiter zu verwenden, oder den Alkohol zu diesem Zwecke vor der Untersuchung in einem Kolben mit aufgesetztem Rückfluſskühler mindestens eine halbe Stunde in langsamem Sieden zu erhalten, oder aber denselben über Alkalilauge zu destilliren. Voraussichtlich würden jedoch unter den beiden zuletzt aufgeführten Bedingungen die Resultate durch Zerstörung oder Verflüchtigung geringer Mengen von Fuselbestandtheilen, z. B. Aldehyden, etwas zu niedrig ausfallen.

Neben diesem Röse'schen Verfahren kommen in vielen Staaten einfacher auszuführende Methoden, z. B. die sogenannte Schwefelsäureprobe, besonders von Seiten der Behörden zur Anwendung; diese colorimetrische Analyse ist ursprünglich von Savalle angegeben und gründet sich auf die mehr oder minder starke Bräunung von fuselhaltigem Spiritus beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Von Stutzer und Raitmeier, von Sell

und Windisch ist früher schon auf die Unzulänglichkeit dieser Methode mit der Begründung verwiesen worden, dafs nicht sämmtliche Bestandtheile des Fusels durch Schwefelsäure in gleich starker Weise verändert werden, dafs vielmehr Furfurol, ätherische Oele und ähnliche Substanzen einen höheren Grad der Färbung geben, als das eigentliche Fuselöl, der Amylalkohol. Da diese Angaben sich jedoch nur auf wenige Fuselbestandtheile beziehen, hat Glasenapp[1]) Versuche über das Verhalten der im Rohspiritus vorkommenden, höheren Alkohole und Aldehyde (Acetaldehyd und Furfurol) unter den Bedingungen dieser Schwefelsäureprobe angestellt und bei dieser Gelegenheit gefunden, dafs die Schwefelsäure auf Propylalkohol überhaupt nicht, auf Amylalkohol wenig und in nennenswerther Weise nur auf den Isobutylalkohol unter Bräunung einwirkt, dafs also alle höheren Alkohole, welche über 99,9 Proc. des Kartoffelfuselöls und 95,5 Proc. des Kornfuselöls ausmachen, leicht bei dieser Methode übersehen werden können, während verschwindende, für die Gebrauchseigenschaften des Alkohols völlig belanglose Mengen von Aldehyden, namentlich Furfurol, unverhältnifsmäfsig starke Färbungen und damit leicht die Veranlassung zur ungerechten Beurtheilung gut raffinirter, nur Spuren des Vorlaufes aufweisender oder auch solcher Alkohole geben, welche in Folge ungenügender Raffination gröfsere Beimengungen von wirklichen Fuselölen enthalten.

Glasenapp kommt auf Grund dieser Thatsachen zu dem Schlusse, dafs die Schwefelsäureprobe für die Qualitätsbestimmung von Spiritus gänzlich werthlos ist und für diesen Zweck überhaupt nicht mehr, am allerwenigsten aber von officieller Seite, zugelassen werden sollte.

Die wirthschaftliche Lage des Gewerbes. Die Spiritusindustrie hat in Folge der vom Auslande ergriffenen Mafsregeln ihre Exportfähigkeit so gut wie ganz verloren und ist bis auf eine Kleinigkeit, welche noch exportirt wird, auf den Inlandsconsum angewiesen. Hierdurch hat sich der Preis ihres Productes überaus traurig gestaltet, so dafs die Brennereien nur bis zur Höhe des Contingents betrieben werden können und sie auch für die Zukunft ihren Betrieb gegen früher erheblich einschränken müssen. Dieses ist nicht allein im Interesse der nationalen Production, sondern auch in demjenigen der Landwirthschaft im höchsten Grade zu bedauern, da es hierdurch der Landwirthschaft für ihren Viehstand in erster Linie an dem so werthvollen Futter, der Schlempe, für ihre Felder aber in Folge dessen an Dünger fehlt und dadurch natürlich die landwirthschaftliche Production in Stall

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 42, 344.

und Feld sinken mufs. Der hohe, wirthschaftliche Werth der Spiritusfabrikation liegt ja anerkanntermafsen nicht allein in dem Product Spiritus, sondern ebenso sehr in den wirthschaftlichen Vortheilen, welche die Landwirthschaft durch diese Industrie hatte. Es schweben nun zur Zeit Verhandlungen über die Veränderung unserer Steuergesetzgebung, welche den Zweck haben, dieser wichtigen Industrie mehr Luft zu verschaffen, und wir wollen ihr wünschen, dafs dieselben zu einem guten Ziele führen mögen. Welcher Art die der Brennerei zu gewährenden Erleichterungen sein werden, läfst sich zur Zeit noch nicht übersehen.

Technologie der Fette.

Von

Rudolf Benedikt.

Oelsäure und Elaïdinsäure. M., C. und Alexander Saytzeff[1]) haben die auch für die Technologie der Fette nicht unwichtige Beobachtung gemacht, daſs Oelsäure und Erucasäure beim Erhitzen mit wässerigen Lösungen von Natriumbisulfit oder schwefliger Säure auf 180 bis 200° in Elaïdinsäure, bezw. Brassidinsäure übergeführt werden. Bei dieser Gelegenheit wurde der Schmelzpunkt der Elaïdinsäure richtig gestellt und zu 51 bis 52° gefunden, während er bisher mit 44 bis 45° angegeben war.

Vielleicht wird auf diesem Wege dargestellte Elaïdinsäure als Zusatz zum Kerzenmaterial zu brauchen sein.

Alexander Saytzeff kommt auf Grund des von ihm und seinen Schülern studirten Verhaltens der Oelsäure und Elaïdinsäure zu dem Schlusse, daſs diese beiden Säuren stereoisomer seien.

Seife. F. Krafft und A. Stern[2]) haben das Verhalten der Seifen gegen Wasser und die Theorie der Seifenwirkung einem eingehenden Studium unterzogen. Wenn sie auch selbst der Meinung sind, „daſs es nicht ganz leicht sein dürfte, den einfachen und klaren Ansichten von Chevreul, Berzelius und Persoz viel wesentlich Neues hinzuzufügen", so muſs die Arbeit doch als eine sehr dankenswerthe bezeichnet werden, da es hohe Zeit war, daſs die allgemein verbreiteten irrigen Ansichten über einen technisch so wichtigen Gegenstand endgültig widerlegt wurden.

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 1894, 50, 73. — 2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1894, 27, 1774.

Die Verfasser constatiren zunächst, dafs mit einer genügenden Menge Wasser (900 Thln.) gekochtes Natriumpalmitat (1 Thl.) in Palmitinsäure und Natronhydrat zerfällt. Man kann die Palmitinsäure aus der nahezu kochenden Seifenlösung mit Toluol ausziehen. Läfst man aber erkalten, so scheidet sich Natriumdipalmitat in mikrokrystallinischen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, während die abfiltrirte Lösung nur Natronhydrat und keine Fettsäure mehr enthält, was daraus hervorgeht, dafs beim Ansäuern keine Trübung entsteht.

Stearinsaures Natron liefert schon beim Aufkochen mit 300 Thln. Wasser das Distearat, die Zersetzlichkeit der Alkalisalze nimmt somit mit dem Molekulargewichte der Fettsäuren zu.

Oelsaure Salze bedürfen nach Chevreul weit gröfserer Wassermengen zur Zersetzung; auch mufs man sie, um die Zersetzung einzuleiten, längere Zeit einer niedrigen Temperatur aussetzen, dagegen verhält sich Elaïdinsäure wie Stearinsäure.

Ein Zerfall der Alkalisalze der Fettsäuren in saure und basische Salze, wie ein solcher von Rotondi angenommen wird, findet sonach nicht statt.

Es giebt keine basischen fettsauren Salze. Behandelt man aber die gewöhnlichen Seifen mit viel Wasser, so erhält man einen aus Dipalmitat und -stearat bestehenden Niederschlag und eine Lösung, die neben freiem Alkali das unzersetzte ölsaure Salz, nicht aber basisch fettsaure Salze enthält.

Die Verfasser sehen somit, wie Chevreul, die Ursache der reinigenden Wirkung der Seifen in ihrer Fähigkeit, die Fette zu emulgiren [1]).

Thrane. Fahrion hat die Thrane, über deren Zusammensetzung noch sehr wenig bekannt war, einem eingehenden Studium unterzogen und zunächst einen, die hohe Jodzahl 193,2 zeigenden Sardinenthran untersucht. Die daraus erhaltenen flüssigen Fettsäuren bestehen der Hauptsache nach aus einer bisher nicht bekannten Säure, welche Fahrion Jecorinsäure nennt, und der wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ zukommt. Dieselbe ist isomer mit der Linolensäure und Isolinolensäure Hazura's. Aufserdem wurde Palmitinsäure nachgewiesen. Das Fett besteht aus 14,3 Proc. Tripalmitin, der Rest ist, abgesehen von kleinen Mengen Cholesterin, Oxyfettsäuren und freien Fettsäuren, eine Mischung von Trijecorin und den Triglyceriden wasserstoffreicherer Fettsäuren.

---

[1]) Dafs dem so ist, und dafs die chemische Theorie der Wirkung der Seifen, in welcher das freie Alkali eine hervorragende Rolle spielt, unhaltbar ist, geht auch daraus hervor, dafs auch nicht verseifbare Stoffe, wie Mineralfett, Vaselin etc., durch Seifen entfernt werden. — [2]) Chem.-Ztg. 1893, 17, 521, 685.

Die Jecorinsäure giebt bei der Oxydation nach Hazura keine Oxystearinsäuren, die Oxydation durch Luft liefert ein dickes Oel, welches die Triglyceride von Oxyjecorinsäuren enthält.

In Walfischthran, Japanfischthran und Dorschleberthran wurde neben Palmitinsäure, welche stets vorwiegt, auch Stearinsäure gefunden, Robbenthran enthielt nur Spuren fester Fettsäuren. Der Fischtalg oder das Fischstearin des Handels enthält vornehmlich Tripalmitin.

Dorschleberthran und Japanthran geben bei der nach Hazura's Vorschrift ausgeführten Oxydation eine Dioxyheptadecylsäure, welche einer im Thran enthaltenen Heptadecylsäure, $C_{17}H_{32}O_2$, entspricht, für welche der Name Asellinsäure vorgeschlagen wird. Die Dioxysäure besteht aus perlmutterglänzenden, bei 114 bis 116° schmelzenden Blättchen.

Anknüpfend an die Versuche über Oxydation der Thrane fafst Fahrion seine Ansicht über Degras dahin zusammen: Bei der Sämischgerbung entstehen aus dem Thran dieselben Producte, wie bei der Oxydation mit Luft. Der von dem sämischgaren Leder abgeprefste Degras ist nichts weiter als ein theilweise oxydirter Thran, vermischt mit gröfseren oder geringeren Mengen stickstoffhaltiger Substanzen, die er aus der Haut aufgenommen hat. Der Simand'sche „Degrasbildner“ ist ein durch geringe Mengen stickstoffhaltiger Substanzen verunreinigtes Gemisch von Oxyjecorinsäuren und deren Anhydriden.

Firnifs. Hartley[1]) hat in einem sehr lesenswerthen Artikel ausführliche Angaben über die chemische Technologie der trocknenden Oele, namentlich über Bleichen und Firnifskochen gegeben. Er zieht die Manganfirnisse für alle lichten Farben vor, weil der Bleifirnifs an sich schon dunkler ist und durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. Zur raschen Erkennung von Blei in Firnissen dient eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser. Von dieser setzt man einige Tropfen zu ca. 15 g des zu prüfenden Oeles, welches man in einen Porcellantiegel gegossen hat, und rührt um. Bei Anwesenheit von Blei tritt nach einiger Zeit Bräunung ein.

Die beste Methode des Kochens von Manganfirnissen besteht darin, dafs man das Oel zuerst fünf Stunden kocht, dann den Zusatz macht, z. B. Manganhyperoxyd, und weitere drei Stunden kocht. Man erhält dann einen besseren Firnifs, als wenn man das Oel mit dem Mangansuperoxyd direct acht Stunden erhitzt. In letzterem Falle wird offenbar zu viel Mangan gelöst.

Die Manganverbindung wirkt als Sauerstoffüberträger, ein Ueberschufs von Mangan bewirkt zu weit gehende Oxydation.

---
[1]) Journ. of the Society of Arts, Februar 1893.

Diese Beobachtung Hartley's bestätigt die Angaben Fahrion's[1]), der bekanntlich der Polymerisation eine gröfsere Rolle bei der Firnifsbildung zuschreibt als der Oxydation.

Während ein manganhaltiges trocknendes Oel in fünf bis sechs Stunden fest wird, wenn es in dünner Schichte aufgestrichen ist, bedarf es einer viel längeren Zeit, wenn die Schichte dicker ist. Erhöhung der Temperatur auf 68 bis 70° C. (122 bis 140° F.) beschleunigt das Festwerden erheblich.

Löst man — und dieser Versuch ist besonders interessant — gekochtes manganhaltiges Leinöl in dem gleichen Volumen Benzin auf und schüttelt die Mischung, so findet, namentlich bei 67° C. (120° F.), eine rapide Oxydation statt. Oeffnet man die Flasche von Zeit zu Zeit, so dafs frische Luft zutreten kann, so verdickt sich zuletzt die Flüssigkeit und hinterläfst nach dem Verdunsten des Benzins eine vollständig trockene und elastische Substanz.

Zu stark manganhaltige Oele geben nicht genügend harte Anstriche.

Auf Grund dieser Untersuchungen ist Hartley im Verein mit Blenkinsop zu folgendem patentirten Verfahren[2]) der Herstellung lichter Leinölfirnisse gelangt.

Man stellt zunächst Manganlinoleat her, löst dieses in einem Kohlenwasserstoff und setzt eine genügende Menge der Lösung dem Leinöl zu. Das Linoleat überträgt den Luftsauerstoff zunächst auf den Farbstoff des Leinöles, so dafs dieses gebleicht wird, dann bewirkt es aber auch die Oxydation des Oeles. Es ist zweckmäfsig, während des Processes Luft einzublasen.

Auch in Bezug auf die analytische Prüfung der Leinölfirnisse sind Fortschritte gemacht worden. Eine sehr eingehende Untersuchung über diesen Gegenstand hat Hugo Amsel[3]) ausgeführt. Nach ihm sind die häufigsten Verfälschungen Harz, Harzöl, Mineralöl und harzsaure Metalloxyde. Zur Erkennung dieser Zusätze hält Verfasser die Bestimmung der Trockenfähigkeit und der Verseifungszahl am geeignetsten. An Stelle der letzteren kann man auch einfach prüfen, ob die mit alkoholischer Kalilauge verseifte Substanz sich bei Wasserzusatz trübt. Weniger Werth legt Amsel auf die Ermittelung der Jodzahl und auf die von Filsinger[4]) empfohlene polarimetrische Untersuchung.

Kifsling[5]) hat interessante Versuche angestellt über die Selbsterwärmung von Oelen, welche in faserigen oder po-

---

[1]) Dieses Jahrb. 1892, S. 410, 414. — [2]) Journ. of the Society of Arts, Februar 1893. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 73. — [4]) Chem.-Ztg. 1894, S. 1005, 1867. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 44. — Vgl. Jahrb. 3 (1893), 517.

rösen Stoffen vertheilt sind. Die in den mit Oelen getränkten Fasern enthaltene Luftmenge reicht hin, um unter Umständen den Oxydationsprocefs so energisch zu gestalten, dafs Selbstentzündung eintritt. Bei Rüböl und Cottonöl war die Selbsterwärmung gering, bei Leinöl etwas stärker, bei gekochtem Leinöl sehr bedeutend. Die Wärmeentwickelung war bei Seide am gröfsten, dann folgten Thierwolle, Baumwolle, Jute, Hanf. Die Einwirkung von Licht, namentlich von directem Sonnenlicht, steigert die Wärmeentwickelung bedeutend, doch findet auch im Dunklen Selbstoxydation statt. Mikroorganismen spielen bei diesen Processen keine Rolle, dieselben sind rein chemischer Natur.

Factis. Nach Henriques[1]) kommen weifse und braune Factis als Kautschuksurrogate in den Handel.

Die weifsen Factis bilden schwach gelb gefärbte, krümlige, elastische Massen von neutraler Reaction und ölartigem Geruch. Zu ihrer Darstellung werden fette Oele mit Chlorschwefel, S_2Cl_2, entweder direct gemischt, oder beide erst in Schwefelkohlenstoff oder Benzin gelöst. Die zur Erzielung eines festen Surrogates nothwendige Menge von Chlorschwefel steht ganz aufser Zusammenhang mit der Trockenfähigkeit des Oeles. Ricinus bedarf am wenigsten, nämlich 20 Proc., Cottonöl am meisten, und zwar 45 Proc. Chlorschwefel, während für Leinöl 30, Mohnöl 35, Rüböl 25 und Olivenöl 25 Proc. hinreichen. Die deutschen weifsen Factis sind zumeist aus Rüböl dargestellt.

Oxydirte Oele bedürfen weit weniger Chlorschwefel; so verbrauchte ein mehrere Stunden an der Luft auf 200 bis 250° erhitztes Leinöl nur 15 bis 18 Proc. und nach dem Erhitzen auf 250 bis 300° nur 10 Proc. Chlorschwefel. In England werden Factis aus „löslichem Ricinusöl“, d. h. oxydirtem Cottonöl, hergestellt.

Auf Grund dieser Versuche hat Henriques[2]) die Erzeugung der als Kautschuksurrogat verwendeten Factis dadurch wesentlich verbessert, dafs er die trocknenden Oele — es werden vornehmlich Lein- und Cottonöl benutzt — nicht direct mit Chlorschwefel behandelt, sondern vorher oxydirt. Es ist bekannt, dafs die Glyceride namentlich der trocknenden Fettsäuren bei der Behandlung mit Luft in der Wärme in Triglyceride der Oxyfettsäuren übergehen, und dafs man durch Einblasen von Luft in Cottonöl allein schon elastische Massen erhalten kann. Die Vortheile des Verfahrens von Henriques bestehen darin, dafs zur Umwandlung der oxydirten Oele in Factis weniger Chlorschwefel, bei Leinöl nur 10 Proc., bei anderen Oelen 18 Proc. nothwendig ist, und dafs in Folge des

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893, 17, 634. — [2]) D. R.-P. 73045 vom 17. Febr. 1893.

dann nur 4½ bis 6½ Proc. betragenden Schwefelgehaltes und des ziemlich gleich hohen Chlorgehaltes die damit erzeugten Kautschukwaaren stets weich und geschmeidig bleiben, während Kautschukwaaren, denen gewöhnliche Factissorten beigemischt sind, im Laufe der Zeit brüchig und schlecht werden.

Bei der Bildung der Factis lagert sich der Chlorschwefel direct an die Glyceride ungesättigter Fettsäuren an, ohne dafs Glycerin abgespalten wird. Die freien Valenzen werden dabei fast vollständig gesättigt, wie die geringen Jodzahlen ergeben.

Bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge wird das Chlor eliminirt, wogegen der Schwefelgehalt nicht geringer wird[1]). Dabei bilden sich Schwefelderivate der Leinölsäurereihe, nur Ricinusöl giebt Derivate der Oxyleinölsäurereihe. Somit wird das Chlor nicht durch Hydroxyl ersetzt, sondern tritt mit einem an den benachbarten Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatom als Salzsäure aus. Dem entsprechend haben die aus Factis dargestellten schwefelhaltigen Fettsäuren eine hohe Jodzahl.

Die braunen Factis kommen in Form ziemlich klebriger Stücke oder gemahlen in den Handel. Sie enthalten weit mehr Schwefel (14 bis 15 Proc.) als die weifsen, aber kein Chlor und werden durch Kochen der Oele mit Schwefel erhalten.

Speisefette. Wallenstein und Finck[2]) haben gelegentlich einer Untersuchung über Speisefette das Verfahren von Muter und Koninck zur Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren zweckmäfsig in der Weise modificirt, dafs sie unter möglichstem Luftabschlufs im Wasserstoffstrom arbeiten. Sie bezeichnen die Jodzahl der mit Hülfe der Bleisalze dargestellten flüssigen Fettsäuren als „innere“ oder „absolute Jodzahl“, die Jodzahl des Fettes selbst als „äufsere Jodzahl“. Sie fanden beispielsweise:

	Innere Jodzahl	Aeufsere Jodzahl
Berliner Rindertalge	92,2	38,3
Ungar. Schweinefett	96,2	60,4
Amer. Schweineschmalz	104,5	65,4
Cottonöl	147,5	108,0

Die thierischen Fette geben Ziffern, welche zwischen 92 und 105 liegen, alle Pflanzenöle höhere Ziffern. Wären die thierischen Fette, wie man bisher annahm, ausschliefslich Gemische von Trioleïn mit den Triglyceriden fester Fettsäuren, so müfste die innere Jodzahl gleich 90,07 sein.

Nun hat schon Fahrion[3]) nachgewiesen, dafs Schweinefett Linolsäure enthält, indem er das Fett nach der Methode von

---

[1]) Vgl. auch Ulzer und Horn, Mittheil. Technolog. Gewerbe-Museum Wien 1890, 43. — [2]) Chem.-Ztg. 1894, 18, 1189. — [3]) Ibid. 1893, 17, 610.

Hazura oxydirte und Sativinsäure erhielt. Dies scheint nun bei amerikanischem Schmalz in höherem Maſse der Fall zu sein, als bei europäischem.

Aus der äuſseren und inneren Jodzahl läſst sich der Procentgehalt der betreffenden Fette an flüssigen Triglyceriden berechnen, was um so wichtiger ist, als die quantitative Trennung durch die Bleisalze unter Wägung der wieder in Freiheit gesetzten Fettsäuren umständlich und ungenau ist.

Bezeichnet h die Hehner'sche Zahl, J die innere und i die äuſsere Jodzahl, so ist die Jodzahl der Gesammtfettsäuren (i_1):

$$i_1 = \frac{100\,i}{h},$$

und der Procentgehalt des Oeles an flüssigen Triglyceriden (U), unter der Voraussetzung, daſs die flüssigen und die Gesammtfettsäuren ein mindestens nahezu gleiches Molekulargewicht besitzen, sehr annähernd:

$$U = \frac{10000\,i}{h\,J}.$$

Liegt die innere Jodzahl eines Speisefettes unter 96, so ist ein Zusatz von Pflanzenöl ausgeschlossen, liegt sie über 105, so ist ein solcher Zusatz erwiesen. Innerhalb der Zahlen 96 und 105 wird man nur dann bestimmte Schlüsse ziehen können, wenn man die Provenienz der Proben kennt, indem mitteleuropäisches Schweinefett constant die Zahl 93 bis 96, amerikanisches 103 bis 105 zeigt.

Butter. Um die Entdeckung eines Margarinzusatzes zur Butter auf Grund der Reichert-Meiſsl'chen Zahl zu vereiteln, setzt man der Kunstbutter gegenwärtig Tributyrin und nach Mannsfeld auch buttersaures Amyl zu, welches zu diesem Zwecke in 40procentigem Alkohol gelöst in den Handel kommt. Man sollte deshalb neben der Reichert-Meiſsl'schen Zahl auch stets noch die Verseifungszahl bestimmen.

C. Killing[1]) empfiehlt, Butterfett zur Erkennung eines Margarinzusatzes viscosimetrisch zu untersuchen. Der zu verwendende Apparat ist aus Glas construirt und besteht aus einer etwa 50 ccm fassenden Pipette, deren Bauch ein eingeschliffenes Thermometer trägt. Die Pipette ist in ein als Wasserbad dienendes weites Rohr eingesetzt. Die Bestimmung wird bei 50° ausgeführt. Dem Apparate ist ein Attest beigegeben, auf welchem die mittlere Auslaufszeit für Butterfett und Margarine vermerkt ist. Ein der-

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 643 und 1895, S. 102.

artiger Apparat zeigte für reine Butter die mittlere Auslaufszeit von 3 Min. 43,5 Sec., für Margarine von 4 Min. 19,0 Sec., für Schweineschmalz von 4 Min. 26,25 Sec. bis zu 4 Min. 30,25 Sec., für Rindstalg von 4 Min. 31,0 Sec. bis 4 Min. 35,50 Sec.

Kreis[1]) hat die Reichert-Meifsl'sche Methode dadurch wesentlich vereinfacht, dafs er nicht mit alkoholischer Lauge, sondern mit Schwefelsäure verseift. An der Ausarbeitung dieses wichtigen Untersuchungsverfahrens haben sich Pinette, Pfager und Stern, Schatzmann und Kreis betheiligt, bis endlich Bünte[2]) die Bedingungen ermittelt hat, bei deren Einhaltung mit der alten Methode genau übereinstimmende Zahlen erhalten werden. Man erwärmt einen mit 5 g Fett beschickten Erlenmeyerkolben von einem Liter Inhalt im Trockenschrank auf 100°, fügt 10 ccm Schwefelsäure von möglichst genau 1,8355 spec. Gewicht hinzu, schwenkt bis zur Lösung des Fettes um, stellt 10 Min. auf ein Wasserbad von 30 bis 32° C., versetzt unter starkem Umschwenken mit 150 ccm Wasser und titrirt mit concentrirter Permanganatlösung, bis die Rothfärbung einige Augenblicke anhält, wodurch die stets auftretende schweflige Säure oxydirt wird. Sodann verfährt man nach der alten Methode.

Butterfett wird durch concentrirte Schwefelsäure merklich schneller verseift, als Margarine.

Wollfett. Bei der Darstellung von gereinigtem Wollfett macht sich das Bestreben geltend, den Schmelzpunkt möglichst weit herabzudrücken. Dies kann durch Behandlung des neutralen Fettes mit geeigneten Lösungsmitteln geschehen, indem die höher schmelzenden Antheile des Wollfettes, das sogen. Wollwachs, in Alkohol, Aether, Amylalkohol etc. weit schwerer löslich sind, als die niedriger schmelzenden. Jaffé und Darmstädter verwenden dazu neuerdings gewöhnliches Fuselöl[3]).

Nach einem neuen Verfahren stellt die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen ihr gereinigtes Wollfett, das Adeps lanae dar. Das von den Waschmaschinen ablaufende Waschwasser wird von Thon, Sand und Wollfasern befreit und mit saurer Chlorcalciumlösung gefällt. Der sich ausscheidende „Suinter" besteht aus Schmutzbestandtheilen der Wolle, Erdalkaliseifen und unverseiftem Fett. Der Suinter wird in offenen Cylindern von 6 m Höhe und 5 m Durchmesser geschlämmt, indem dicht über dem Boden des Gefäfses pro Stunde 300 Liter Schlämmwasser mittelst einer Pumpe

---

[1]) Chem.-Ztg. 1892. 16, 1394. — [2]) Ibid. 1894, 18, 204. — [3]) D. R.-P. 76613 vom 23. Juni 1892.

durch ein Vertheilungsrohr zugeführt werden. Die specifisch leichteren Antheile des Wollfettes, welche zugleich die niedriger schmelzenden sind, werden vom Wasser mitgenommen und durch einen Ueberlaufstutzen weggeführt, während die Erdalkaliseife und ein Theil des Wollwachses zurückbleiben. Der Procefs wird durch Zusatz eines indifferenten Salzes behufs Erhöhung des specifischen Gewichtes des Schlämmwassers regulirt. 16 Cylinder sind zu einer Batterie zusammengestellt. Die Schlämmwässer werden mit Benzin oder Aether extrahirt und die gesättigte Fettlösung abdestillirt.

Je gröfser die Stromgeschwindigkeit beim Schlämmen, desto gröfser die Ausbeute an neutralem Wollfett, desto höher aber auch der Schmelzpunkt. Hiernach wechselt die Ausbeute zwischen 2 und 5 Proc. des gesammten Wollfettes.

Der Absatz in den Schlämmcylindern wird auf weniger reines Neutralfett und auf Fettsäuren verarbeitet.

O. Liebreich[1]) u. A. haben in dem auf diese Weise bereiteten Adeps lanae Chlor aufgefunden. Liebreich kocht zum Nachweis desselben ca. 0,5 g Fett mit absolutem Alkohol, läfst erkalten, filtrirt, versetzt mit alkoholischer Silberlösung und erwärmt neuerdings, wobei sich bei Anwesenheit von Chlor Chlorsilber abscheiden soll.

Benedikt[2]) weist geringe Mengen Chlor in Fetten weit sicherer in der Weise nach, dafs er 25 g des Fettes mit 100 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und ein wenig Silbernitratlösung bis zum Eintreten der Reaction gelinde erwärmt. Man entfernt die Flamme und setzt das Erwärmen erst fort, wenn das starke Aufschäumen vorüber ist. Bei Gegenwart von Chlor hat sich sodann Chlorsilber in grofsen Flocken abgeschieden.

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Chlor in Fetten lassen Benedikt und Zikes[3]) ca. 25 g Fett aus einem Hahntrichter langsam in ein Rohr fliefsen, welches mit Kalk gefüllt ist und im Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt wird, und verfahren mit dem Rohrinhalte sodann wie gewöhnlich. Der Vortheil des Verfahrens besteht darin, dafs man beliebig grofsen Fettmengen ihren Chlorgehalt mit verhältnifsmäfsig wenig Kalk entziehen kann. Die Genauigkeit bei 1 Proc. nicht übersteigenden Chlorgehalten beträgt mindestens 0,005 Proc.

Benedikt und Zikes haben bei Anwendung dieser Methoden nur in dem aus der ersten Zeit der Fabrikation stammenden Adeps lanae ca. 0,15 Proc. Chlor gefunden, die späteren erwiesen sich als chlorfrei, was auch von Beckurts und von Arnold bestätigt wurde.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1894, S. 325. — [2]) Ibid. S. 55. — [3]) Chem.-Ztg. 1894, Nr. 35, S. 640.

Literatur. Publicazione del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle 1893. De Negri und Fabris: Sulle reazione che caratterizano alcuni olii di semi. Diese ausgezeichnete Monographie liefert ein reichhaltiges Material zur Beurtheilung der Samenöle und enthält verschiedene beachtenswerthe Vorschläge für die Abänderung einiger Reactionen. So werden stark gefärbte Oele zur Bestimmung der Verseifungszahl mit Alkaliblau statt mit Phenolphthaleïn titrirt, das Renard'sche Verfahren zum Nachweis der Arachinsäure wird verbessert etc.

Ministère d'agriculture: Précis d'analyse chimique des matières grasses agricoles par Ernest Milliau. Das Buch enthält reiches Zahlenmaterial über die gebräuchlichsten Fette und wird bei der endgültigen Feststellung der Grenzen der Jod-, Verseifungs- und Acetylzahlen der Fette eingehend zu berücksichtigen sein.

Josef Grofsmann: Die Schmiermittel, Wiesbaden 1894, und A. Künkler: Die Maschinenschmierung, die Schmiermittel und ihre Untersuchung, Mannheim 1893. Beide Werkchen beschreiben die wichtigsten Vorrichtungen, Apparate und Methoden zur Prüfung der Schmiermittel und geben Anhaltspunkte für die richtige Auswahl des Materiales für bestimmte Zwecke. Grofsmann wendet sich wohl in erster Linie an Ingenieure und Maschinentechniker, während Künkler daneben der chemischen Untersuchung eingehendere Beachtung schenkt.

Die seit September 1894 in Wien erscheinende, von Dr. J. Klimont redigirte „Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie“ macht es sich zur Aufgabe, über die Fortschritte dieser Industrie in Originalabhandlungen und Referaten zu berichten.

Theer- und Farbenchemie.

Von

Richard Meyer.

Geschichtliches. In das Berichtsjahr fiel diesmal ein bedeutungsvoller Gedenktag: der 100 jährige Geburtstag F. F. Runge's[1]); er wurde am 8. Febr. 1794 zu Billwärder bei Hamburg geboren. Der Name Runge ist mit der Chemie des Steinkohlentheers für alle Zeiten verknüpft. Seine, in die erste Hälfte der dreifsiger Jahre fallenden Entdeckungen des Phenols, des Anilins, des Pyridins und Pyrrols als Bestandtheile des Steinkohlentheers, ebenso diejenige der Rosolsäure, sind allgemein bekannt. Aber Runge war auf den verschiedensten Forschungsgebieten thätig; schon als Apothekerlehrling entdeckte er die mydriatischen Wirkungen des Atropins und wurde dadurch zu umfassenderen Studien über die Pflanzenalkaloide geführt. Wichtige Dienste hat er ferner der Industrie geleistet, so z. B. durch die Auffindung eines Verfahrens, geringwerthige Graphite für die Bleistiftfabrikation verwendbar zu machen. — Auch schriftstellerisch ist Runge in hervorragendem Mafse thätig gewesen. Von seinen Werken sind besonders die Farbenchemie und ein Grundrifs der Chemie zu nennen, welche noch heute ein mindestens geschichtliches Interesse besitzen.

Trotz so wichtiger und vielseitiger Arbeiten hatte Runge weder äufserlich den verdienten Erfolg, noch sind seine Forschungen in dem Grade fruchtbar für die Entwickelung unserer Wissenschaft geworden, wie sie es ihrer Bedeutung nach hätten sein können. Die Ursache hierfür mag vielleicht zum Theil in den Charaktereigenthümlichkeiten des merkwürdigen Mannes zu suchen

---

[1]) Ausführlich gewürdigt wurde Runge's Lebensarbeit durch O. N. Witt (Chem. Ind. 17, 145) und A. Kielmeyer (Lehne's Färberztg. 1893/94, S. 239).

sein; nicht zum wenigsten aber auch darin, dafs er mit seinen Arbeiten seiner Zeit voraneilte. Wie so oft zeigt es sich auch hier, dafs gewisse Fragen erst dann mit Erfolg bearbeitet werden können, wenn der wissenschaftliche Boden für sie bereitet ist.

Wirthschaftliches. Vergleichende Uebersicht der Ein- und Ausfuhr von Theerfarbstoffen im deutschen Zollgebiete während der 10 Jahre 1884 bis 1893[1]):

	Einfuhr Tonnen	Ausfuhr Tonnen	Einfuhr Mill. Mark	Ausfuhr Mill. Mark
		Alizarin.		
1884	218	4291	0,6	12,1
1885	139	4284	0,3	9,5
1886	83	4529	0,1	7,9
1887	55	5985	0,1	9,6
1888	28	6732	0,0	10,8
1889	27	7793	0,0	12,5
1890	13	7906	0,0	12,6
1891	79	8169	0,1	12,9
1892	42	7677	0,1	11,9
1893	39	8036	0,1	11,7
		Anilin- und andere Theerfarbstoffe.		
1884	480	4822	3,6	36,2
1885	433	4646	3,2	34,8
1886	504	5702	3,4	38,8
1887	600	6544	4,9	42,5
1888	643	6906	3,7	40,1
1889	698	6975	3,8	38,4
1890	621	7280	3,2	37,9
1891	688	8680	3,5	44,3
1892	687	10725	3,4	52,6
1893	730	11560	3,4	53,2

Der erfreuliche Aufschwung der deutschen Farbenindustrie, welcher sich in diesen Zahlen spiegelt, ist auch in anderen Erscheinungen deutlich zu Tage getreten: so vor Allem in den Jahresabschlüssen der betheiligten Fabriken. Demjenigen der Höchster Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning[2]) seien hier nur beispielsweise die folgenden Daten entnommen. Reingewinn: 6129717 Mark; Dividende: 28 Proc. Ueberweisung an den Beamten-Pensionsfonds: 963348 Mark; zu Arbeiterunterstützungen und Wohlfahrtseinrichtungen 100000 Mark etc.

Im scharfen Gegensatze hierzu stehen die Klagen über den Stand der englischen Farbenfabrikation, wie sie auf der letzten Generalversammlung der Atlas Works, Brookes Simpson and Spiller in London zum Ausdrucke kamen[3]).

---

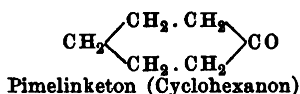
[1]) A. Lehne's Färberztg. 1893/94, S. 308. — [2]) Lehne's Färberztg. 1893/94, S. 280. — [3]) Ibid. 1894/95, S. 25.

Als Beweis des wachsenden Vertrauens, dessen sich die Theerfarbenindustrie erfreut, ist die Thatsache zu registriren, dafs die preufsische Militärverwaltung — nachdem kürzlich die österreichische vorangegangen war — nunmehr die Anwendung der Alizarinfarben bei der Herstellung der Uniformtuche allgemein gestattet hat [1]).

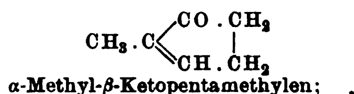
Der Theer und seine Bestandtheile.

Ueber den Theer als solchen war im abgelaufenen Jahre nur eine geringe Zahl von Publicationen zu verzeichnen. A. Renard [2]) untersuchte den Fichtentheer, W. Adolfi [3]) den Theer des Espenholzes, während A. Béhal und E. Choay [4]) das Buchen- und das Eichenholzkreosot einer vergleichenden Prüfung unterwarfen. Die Ergebnisse der ersteren Arbeiten sind erst als vorläufige zu bezeichnen; aus der letzteren sei erwähnt, dafs das Buchenkreosot mehr Guajacol enthält, als Eichenholzkreosot, während letzteres reicher an einwerthigen Phenolen ist, und daher stärker ätzend wirkt als jenes.

E. Looft [5]) untersuchte die Bestandtheile des „Holzöls“, worunter die Vorläufe von der Rectification des Holztheers, oder auch die Nachläufe und Rückstände von derjenigen des rohen Holzgeistes verstanden werden. Er isolirte daraus neben Butylalkohol und i-Amylalkohol die Ketone



Pimelinketon (Cyclohexanon)



α-Methyl-β-Ketopentamethylen;

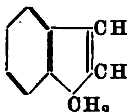
ferner Pyridin, β-Methylpyridin und Dimethylpyridin; höhere Alkohole und Ketone wurden noch nachgewiesen, aber bisher nicht im reinen Zustande erhalten.

Fr. Lennard [6]) beschrieb eine neue Vorrichtung zur Destillation des Theers, welche sich an einen früher von demselben angegebenen Apparat [7]) anlehnt.

Das von G. Krämer und A. Spilker [8]) im Steinkohlentheer aufgefundene Inden:

---

[1]) Lehne's Färberztg 1893/94, S. 342; 1894/95, S. 1. — [2]) Compt. rend. **119**, 165, 652. — [3]) Arch. d. Pharm. **232**, 321. — [4]) Compt. rend. **119**, 166. — [5]) Lieb. Ann. d. Chem. **275** (1893), 366; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **27** (1894), 1542. — [6]) D. R.-P. 73116, v. 3. Dec. 1891. — [7]) D. R.-P. 50152 v. 19. April 1889. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23** (1890). 3276.

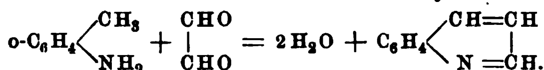


wurde von W. H. Perkin jun. und G. Révay[1]) synthetisch erhalten. Aus o-Xylylendibromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$ und Malonsäure- bezw. Acetessigester entstehen die Ester der Hydrindenmono- und -dicarbonsäure[2])



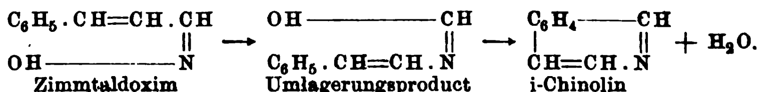
Erstere giebt bei der trockenen Destillation ihres Baryumsalzes, unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasserstoff direct Inden. Jedoch fanden die Verff. einige Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften des synthetischen Indens gegenüber dem aus dem Steinkohlentheer isolirten Kohlenwasserstoff. Nach Beobachtungen von G. Gennari[3]) scheint es aber, als seien diese Abweichungen auf eine Verunreinigung mit Cumaron zurückzuführen.

Vom Chinolin und i-Chinolin wurden im verflossenen Jahre mehrere Synthesen ausgeführt. Ersteres erhielt V. Kulisch[4]) durch Condensation von o-Toluidin und Glyoxal:



E. Bamberger und M. Kitschelt[5]) liefsen Dichlorhydrin auf Natriumformanilid einwirken und verseiften das Product mit alkoholischem Kali. Der so gebildete Monophenylglycolinäthyläther, $C_6H_5 . NH . CH_2 . CH(OH) CH_2(OC_2H_5)$ liefert durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd ein Gemenge von Chinolin, Skatol, Anilin und einer secundären Base, in welcher vorläufig Dihydrochinolin vermuthet wird.

E. Bamberger und C. Goldschmidt[6]) erhitzten das Oxim des Zimmtaldehydes mit Phosphorpentoxyd, in der Erwartung, Chinolin zu erhalten; es entstand aber nicht dieses, sondern in Folge einer Beckmann'schen Umlagerung i-Chinolin:



[1]) Journ. chem. Soc. 1894, 1, 228. — [2]) A. Baeyer und W. H. Perkin jun., Ber. 17 (1884), 122; E. Scherks, ibid. 18 (1885), 378; s. auch Jahrb. d. Chem. 3 (1893), 184. — [3]) Gazz. chim. 1, 468. — [4]) Monatsh. f. Chem. 15, 276. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3421. — [6]) Ibid. 27, 1954, 2795.

Unterwirft man das Phenylhydrazon des Zimmtaldehydes der Einwirkung wasserabspaltender Agentien, so werden kleine Mengen von Chinolin erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung von Naphtalin, Acenaphten, α- und β-Naphtol und ähnlichen Körpern benutzt F. W. Küster[1]) deren Fähigkeit, sich mit Pikrinsäure zu verbinden. Durch längeres Digeriren mit einer wässerigen Lösung der letzteren wird die Verbindung erzeugt. Bestimmt man nun acidimetrisch den ursprünglichen Gehalt der Pikrinsäurelösung, andererseits in einem aliquoten Theile der zur Reaction verwandten und gemessenen Lösung die Menge der noch vorhandenen Säure, so läfst sich daraus diejenige des betreffenden Kohlenwasserstoffes oder Naphtols berechnen. Es sind einige Vorsichtsmafsregeln anzuwenden, welche im Originale näher angegeben sind. Die Resultate sind befriedigend; beim Phenanthren aber versagt die Methode, da eine quantitative Bildung des Pikrates trotz tagelangem Erhitzen nicht zu erreichen ist.

L. Storch[2]) will den Gehalt des krystallisirten Phenols an o-Kresol und Wasser auf kryoskopischem Wege ermitteln. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, welche o-Kresol in Phenol hervorbringt, ergab sich zu 62,7, diejenige des Wassers in Phenol beträgt 67. Bestimmt man nun zunächst den Erstarrungspunkt des Phenols, entwässert es dann durch Destillation und bestimmt wieder den Gefrierpunkt, so sind die Anhaltspunkte zur Berechnung der fraglichen Gröfsen gegeben. Da in dem vorliegenden Referate keine Beleganalysen angeführt sind, so läfst sich aus demselben ein Urtheil über die Genauigkeit der Methode nicht gewinnen.

Zwischenproducte der Theerindustrie.

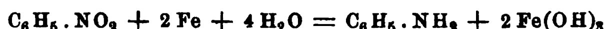
G. Wendt[3]) hat die bemerkenswerthe Thatsache constatirt, dafs bei einer ganzen Reihe von Reactionen Infusorienerde eine Art erleichternde Contactwirkung ausübt; so bei Sulfirungen und bei synthetischen Processen. Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe können so schon mittelst 66 grädiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden.

Bei der technischen Erzeugung des Anilins durch Reduction von Nitrobenzol mittelst Eisen und Salzsäure ist die Menge der letzteren Substanz, welche zur Durchführung des Pro-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 1101. — [2]) Ibid. Ref. 90, nach Ber. der österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. — [3]) D. R.-P. 71 556 v. 16. Nov. 1892; 75 455 v. 16. Nov. 1892.

cesses erfordert wird, auffallend gering (z. B. auf 100 Thle. Nitrobenzol und 100 Thle. Eisen 8 bis 10 Thle. Salzsäure). Es ist daher nicht etwa der nascirende Wasserstoff, welcher die Reduction herbeiführt, auch nicht das zuerst gebildete Eisenchlorür. Dieses könnte vielmehr nur als Sauerstoffüberträger fungiren, wobei es im Verlaufe des Processes sich immer wieder zurückbilden würde. O. N. Witt[1]) hat schon vor längerer Zeit eine Erklärung des Vorganges zu geben versucht, nach welchem sich ein basisches Chlorür als Zwischenproduct bilden soll. Dieses basische Chlorid würde dann durch metallisches Eisen in Eisenoxyduloxyd und Eisenchlorür übergeführt werden.

A. Wohl[2]) hat nun die beiden folgenden bemerkenswerthen Thatsachen constatirt: 1. auch Salze, welche gar nicht in höhere Oxydationsstufen übergehen können, z. B. Chlorcalcium, vermögen die Uebertragung des Sauerstoffes von dem Nitrobenzol auf das Eisen zu befördern; 2. Eisenoxydulsalze wirken nur bei Gegenwart von Alkali in erheblichem Grade reducirend auf Nitrobenzol ein. Verf. ist daher der Meinung, dafs das fein zertheilte feuchte Metall das unmittelbar reducirend wirkende Agens sei. Die Reduction würde hiernach im Sinne der Gleichung


$$C_6H_5.NO_2 + 2Fe + 4H_2O = C_6H_5.NH_2 + 2Fe(OH)_3$$

erfolgen; das so zunächst gebildete Eisenhydroxyd bildet mit dem Eisenchlorür ein basisches Doppelsalz, welches dann weiter durch das metallische Eisen zu Eisenoxyduloxyd reducirt wird. In der That konnte bewiesen werden, dafs frisch gefälltes Eisenhydroxyd bei Gegenwart von Eisenchlorür durch metallisches Eisen in Eisenoxydoxydul übergeführt wird:


$$4Fe_2O_3 + Fe = 3Fe_3O_4.$$

Die Reduction der basischen Salze erfolgt aber offenbar leichter, wobei die Natur des mit dem Eisenoxyd verbundenen Chlorides, bezw. des in letzterem enthaltenen Metalles von geringerer Bedeutung zu sein scheint.

Eine umfangreiche Debatte knüpfte sich an die von Runge vor etwa 60 Jahren entdeckte Chlorkalkreaction des Anilins, welche in zahllosen Fällen zum Nachweise dieser Base benutzt worden ist[3]). Es wurde behauptet, sie sei dem völlig reinen Anilin nicht eigen, und nur durch die Anwesenheit von Spuren schwefelhaltiger Begleiter bedingt — ähnlich wie die Indopheninreaction des Benzols durch das Thiophen. Diese Annahme hat sich aber sehr schnell als irrig erwiesen.

---

[1]) Chem. Ind. 1887, S. 218. — [2]) Ber. 27, 1436, 1815. — [3]) A. Hantzsch und H. Freese, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2529, 2966; A. Michaelis und K. Luxembourg, ibid. 3005; R. Nietzki, ibid. 3263.

Im Anschlufs an das vor zwei Jahren besprochene Patent Nr. 61843 [1]) hat die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ein Verfahren zur Darstellung der m-Nitro- und m-Amido-p-Benzoldisulfosäure ausgearbeitet [2]). Erstere entsteht durch Behandlung von m-Nitro-p-chlorbenzolsulfosäure mit Natriumsulfit:

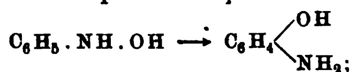
$$\overset{}{C_6H_3}.\overset{1}{SO_3Na}.\overset{3}{NO_2}.\overset{4}{Cl} + Na_2SO_3 = NaCl + C_6H_3(\overset{1,4}{SO_3Na})_2.\overset{3}{NO_2};$$

durch Reduction giebt sie die entsprechende Anilindisulfosäure,



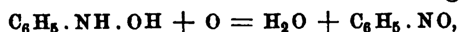
$$C_6H_3(\overset{1,4}{SO_3H})_2.\overset{3}{NH_2}.$$

Die Reduction von Nitroverbindungen nimmt unter Umständen einen eigenthümlichen Verlauf und führt dann zur Bildung interessanter Körper. Im letztjährigen Berichte [3]) wurde mitgetheilt, dafs bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols p-Amidophenol entsteht, welches einer Umlagerung des damals noch hypothetischen β-Phenylhydroxylamins, $C_6H_5.NH.OH$ seinen Ursprung verdankt. Es ist nun gelungen, diesen Körper durch Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub in wässeriger oder alkoholischer Flüssigkeit unter bestimmten Bedingungen zu fassen, ohne dafs er sich umlagert [4]); auch durch Einwirkung von Zinkstaub auf Nitrosobenzol konnte er erhalten werden. — Ganz leicht kann man diesen merkwürdigen Körper durch Kochen von Nitrobenzol mit Wasser und Zinkstaub bereiten. Er bildet lange, bei 80 bis 81° schmelzende Nadeln und besitzt ein energisches Reductionsvermögen. Durch Mineralsäuren wird das β-Phenylhydroxylamin zu dem isomeren p-Amidophenol umgelagert:



$$C_6H_5.NH.OH \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}/OH\\ \backslash NH_2\end{matrix};$$

durch Oxydation wird es in Nitrosobenzol übergeführt:



$$C_6H_5.NH.OH + O = H_2O + C_6H_5.NO,$$

welches dadurch nun auch leicht zugänglich geworden ist; durch weitere Reduction liefert es Anilin.

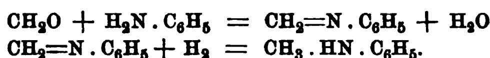
Durch Reduction von Nitrokörpern mittelst arseniger Säure in alkalischer Lösung erhielt H. Lösner [5]) die entsprechenden Azoxyverbindungen. Die Reaction verläuft glatt beim Nitro-

---

[1]) Jahrb. d. Chem. 2 (1892), 422. — [2]) D. R.-P. 77192 v. 8. Dec. 1893. — [3]) Jahrb. d. Chem. 3 (1893), 423. Im verflossenen Jahre wurde die Reaction auf eine gröfsere Anzahl aromatischer Nitrokörper mit entsprechenden Erfolgen ausgedehnt [L. Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1927]. Uebrigens sind den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, auf dieselbe mehrere Patente ertheilt worden (D R.-P. 75260 v. 7. Febr. 1893; 77806 v. 16. April 1893). — [4]) E. Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 1347, 1548. A. Wohl, ibid. 1432. — [5]) D. R.-P. 77563 v. 15. Dec. 1893; 78002 v. 17. Jan. 1894.

benzol, der m- und p-Nitrobenzoësäure, der m-Nitrobenzolsulfosäure, gelingt dagegen nicht bei o-Derivaten, wie o-Nitrotoluol, o-Nitrobenzoësäure, o-Nitrophenol, und wurde deshalb zur Trennung des o-Nitrotoluols von seinen Isomeren in Vorschlag gebracht.

Secundäre aromatische Amine, insbesondere Monomethylanilin, Monomethyltoluidine und das symmetrische Methylphenylhydrazin, $CH_3.HN.NHC_6H_5$ können nach Joh. R. Geigy u. Co. in Basel[1]) erhalten werden, indem man mittelst Formaldehyd durch Einwirkung auf die primären Amine zunächst die Methenylbasen (Anhydroformaldehydverbindungen) darstellt, und diese dann mittelst Zinkstaub reducirt:



$$CH_2O + H_2N.C_6H_5 = CH_2{=}N.C_6H_5 + H_2O$$
$$CH_2{=}N.C_6H_5 + H_2 = CH_3.HN.C_6H_5.$$

Diese Bildungsweise ist theoretisch von grofsem Interesse und könnte, falls sie glatt erfolgt, auch praktische Bedeutung gewinnen.

Das p-Amidodiphenylamin, $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2$ kann nach einem der Firma L. Cassella u. Co. ertheilten Patente[2]) benutzt werden, um auf der Baumwolle fixirte und dann diazotirte Tetrazofarbstoffe in neue Farbstoffe von grofser Intensität und Echtheit umzuwandeln. — Eine p-Amidodiphenylaminsulfosäure erhielten J. Fränkel und K. Spiro[3]) durch Erhitzen von p-Nitrosodiphenylamin, $C_6H_5.NH.C_6H_4.NO$ mit Sulfiten in alkalischer Lösung. Die Säure liefert eine unlösliche, gelblichgrüne Diazoverbindung, welche sich leicht paaren läfst.

Die Kenntnifs der Diazoverbindungen hat im Laufe des letzten Jahres sehr wichtige Bereicherungen erfahren. Wie in früheren Berichten[4]) ausgeführt, entstehen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Ketonsäuren und ähnliche Verbindungen oft wider Erwarten keine eigentlichen „gemischten Azokörper“, sondern statt ihrer die isomeren Hydrazone. Diese Erfahrung hat seit einiger Zeit die Vermuthung nahe gelegt, dafs das Diazobenzol in zwei tautomeren Formen reagiren kann, nämlich einerseits als wahrer Diazokörper, andererseits als Nitrosamin[5]):

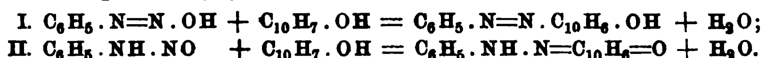


I. $C_6H_5.N{=}N.OH$ — Diazoform II. $C_6H_5.NH.NO$ — Nitrosaminform

Diese Erwägung steht in naher Beziehung zu der Frage nach der Constitution der o-Amido- und Oxyazokörper, welche in den letzten Jahren so lebhaft discutirt worden ist[6]). Betrachtet man das Benzolazo-α-Naphtol als echten Azokörper, den

[1]) D. R.-P. 75854 v. 27. März 1891. — [2]) D. R.-P. 73460 v. 16. Febr. 1893. — [3]) D. R.-P. 77536 v. 18. Febr. 1894. — [4]) Jahrb. d. Chem. 1 (1891), 440; 2 (1892), 443. — [5]) H. v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24 (1891), 3255; 27 (1894), 651; E. Bamberger, ibid. 27, 3260. — [6]) Jahrb. 1 (1891), 432 ff.; 2 (1892), 432 ff.; 3 (1893), 443.

β-**Naphtolfarbstoff** aber als Hydrazon, so hätte man nur anzunehmen, dafs das Diazobenzol auf α-Naphtol in der Diazoform, auf β-Naphtol dagegen in der Nitrosaminform einwirkt:



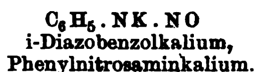
$$\text{I. } C_6H_5.N{=}N.OH + C_{10}H_7.OH = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.OH + H_2O;$$
$$\text{II. } C_6H_5.NH.NO + C_{10}H_7.OH = C_6H_5.NH.N{=}C_{10}H_6{=}O + H_2O.$$

Es ist nun gelungen, die zunächst hypothetische zweite Form der Diazoverbindungen thatsächlich darzustellen. Diese werthvolle Entdeckung wurde nahezu gleichzeitig und unabhängig von C. Schraube und C. Schmidt[1]) und von E. Bamberger[2]) gemacht; die Ersteren arbeiteten in der Benzol-, der Letztere in der Naphtalinreihe.

Die **i-Diazokörper** entstehen aus den gewöhnlichen Diazoverbindungen durch die Einwirkung der Alkalien; ihre Bildung ist demnach die Folge einer intramolekularen Atomverschiebung. Sie besitzen sauren Charakter; das Kaliumsalz des i-Diazobenzols ist isomer mit dem von P. Griess vor 30 Jahren dargestellten Diazobenzolkalium:

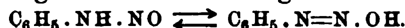


$C_6H_5.N{=}N.OK$
Diazobenzolkalium



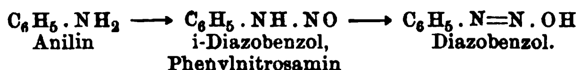
$C_6H_5.NK.NO$
i-Diazobenzolkalium, Phenylnitrosaminkalium.

Durch Mineralsäuren werden die i-Diazokörper wieder in Diazoverbindungen zurückverwandelt, so dafs also die beiden Isomeren in wechselseitiger genetischer Beziehung stehen:



$$C_6H_5.NH.NO \rightleftarrows C_6H_5.N{=}N.OH.$$

Bamberger hat in Folge dessen die Vermuthung ausgesprochen, dafs bei dem gewöhnlichen Diazotirungsprocesse zunächst i-Diazokörper gebildet werden, welche dann erst durch die anwesende Säure zu wahren Diazoverbindungen umgelagert werden. Das primäre Amin würde hiernach durch die salpetrige Säure zunächst nitrosirt, z. B.:



$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{i-Diazobenzol, Phenylnitrosamin}}{C_6H_5.NH.NO} \longrightarrow \underset{\text{Diazobenzol.}}{C_6H_5.N{=}N.OH}$$

Durch eine scharfsinnig erdachte Experimentaluntersuchung ist es ihm in der That gelungen, diese Auffassung wahrscheinlich zu machen[3]).

Die i-Diazokörper unterscheiden sich von den wahren Diazoverbindungen in besonders charakteristischer Weise durch ihre Unfähigkeit, mit Phenolen Azofarbstoffe zu bilden; auch auf Aceton und Ketonsäuren wirken sie nicht ein. Die oben angedeutete

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 514; Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. D. R.-P. 78874 v. 22. Oct. 1893. — [2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 679. — [3]) Ibid. 1948.

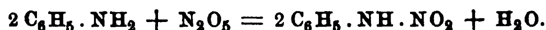
Vermuthung, es könnten die Diazokörper bei der Bildung von o-Azofarbstoffen oder von fett-aromatischen Hydrazonen in der Nitrosaminform wirken, hat sich somit als unhaltbar erwiesen.

An die Entdeckung der i-Diazokörper knüpfte sich eine weitgehende Debatte, welche dadurch hervorgerufen wurde, dafs A. Hantzsch ihre Isomerie mit den Diazoverbindungen auf stereochemischer Grundlage zu erklären suchte. Diese Auffassung ist von Bamberger sehr entschieden zurückgewiesen worden; sie sei, wenn auch nicht unmöglich, so doch bisher durch die Thatsachen in keiner Weise gerechtfertigt. Die Discussion erstreckte sich übrigens nicht nur auf die Diazokörper selbst, sondern auch auf Diazoamidoverbindungen u. s. f.[1]).

Das Natriumsalz des p-Nitro-i-Diazobenzols bringt übrigens seit einiger Zeit die Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. in den Handel; es soll im Kattundruck zur Herstellung des „Nitrosaminroth" auf der Faser verwendet werden [2]).

E. Bamberger hat ferner seine interessanten Untersuchungen über die Diazobenzolsäure[3]) fortgesetzt[4]). Wie früher berichtet, entsteht dieselbe durch Oxydation des Diazobenzols in alkalischer Lösung und ist als Phenylnitramin, $C_6H_5.NH.NO_2$, aufzufassen. Entsprechende Verbindungen wurden auch in der Naphtalinreihe erhalten, eine α- und eine β-Diazonaphtalinsäure, $C_{10}H_7.NH.NO_2$.

Die Diazosäuren erscheinen hiernach als in der Seitenkette nitrirte Amine; die Diazobenzolsäure demnach als das vierte isomere Nitranilin. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung ist es E. Bamberger denn auch gelungen, die Säure durch directe Nitrirung des Anilins zu erhalten; als nitrirendes Agens diente Stickstoffpentoxyd:



$$2\,C_6H_5.NH_2 + N_2O_5 = 2\,C_6H_5.NH.NO_2 + H_2O.$$

Der Procefs wird von verschiedenen Nebenreactionen begleitet. E. Bamberger knüpft an denselben die Bemerkung, dafs vielleicht auch bei dem gewöhnlichen Nitrirungsprocesse das Säureradical zunächst in die Seitenkette tritt, und erst dann, in Folge einer umlagernden Wirkung der zur Nitrirung dienenden Säure seinen Platz in den Benzolkern verlegt.

---

[1]) A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1702, 1726, 1857, 2099, 2968, 3527; E. Bamberger, ibid. 2582, 2596, 2930, 3412; siehe auch R. Meldola und Streatfield, Chem.-Ztg. 18 (1894), 2064; Ad. Claus, Journ. prakt. Chem. 50, 239. Ueber eine andere Auffassung von der Ursache der Isomerie bei den Diazokörpern, welche in allerjüngster Zeit von E. Bamberger discutirt wurde, kann erst im nächsten Jahre berichtet werden. — [2]) S. Cap. Chem. Technologie der Spinnfasern; ferner H. Erdmann, Chem. Ind. 17, 291. — [3]) Jahrb. 3 (1893), 425. — [4]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 584, 668, 914, 1179, 1273, 2601.

Die Diazobenzolsäure wurde auch neben verschiedenen anderen Körpern aus dem Diazobenzolperbromid, $C_6H_5.N{=}NBr_3$ durch Einwirkung von Natronlauge erhalten [1]).

Bei der Bildung der Diazosäuren durch Oxydation von Diazoverbindungen, welche ja in alkalischer Lösung erfolgt, geht offenbar eine Umlagerung in die i-Diazokörper voran, so dafs der Procefs als nichts anderes erscheint, als eine Oxydation des Nitrosamins zu dem entsprechenden Nitramin:



$$R.NH.NO + O = R.NH.NO_2.$$

In der That läfst sich denn auch das i-Diazobenzol sehr viel leichter durch alkalische Ferricyankaliumlösung zu Diazobenzolsäure oxydiren, als das Diazobenzol selbst, so dafs es zur Darstellung der Säure vortheilhafter ist, das Diazobenzol zunächst durch besondere Operation in i-Diazobenzol überzuführen, statt es direct zu oxydiren. Nach der von Bamberger gegebenen Vorschrift werden einige achtzig Procent des zur Verwendung kommenden Anilins an Diazobenzolsäure erhalten [2]).

Es ist nun auch gelungen, umgekehrt die Diazobenzolsäure zu i-Diazobenzol zu reduciren, und zwar durch eine kurz andauernde Behandlung mit Natriumamalgam:



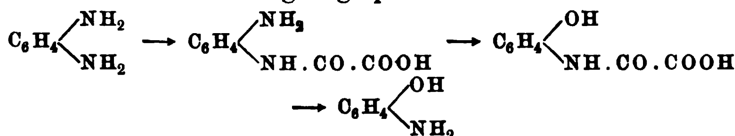
$$R.NH.NO_2 + H_2 = H_2O + R.NH.NO.$$

Bei weiterer Einwirkung von Natriumamalgam wird das i-Diazobenzol rasch weiter zu Phenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH_2$ reducirt.

Auch über die Constitution der Diazosäuren ist eine Discussion zwischen A. Hantzsch und E. Bamberger geführt worden, auf welche hiermit verwiesen sei [3]).

Auf die Darstellung von m-Amidophenolen, welche zur Erzeugung von Pyroninen und Rhodaminen dienen sollen, wurden im Berichtsjahre mehrere Patente ertheilt.

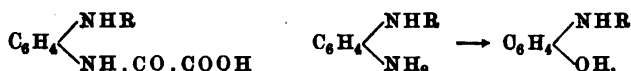
Einen eigenthümlichen Weg schlug die Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [4]) ein, um vom m-Phenylendiamin zum m-Amidophenol zu gelangen. m-Phenylenoxaminsäure, erhalten durch Einwirkung von Oxalsäure auf die genannte Base, wurde mittelst Nitrit in die entsprechende m-Oxyphenylenoxaminsäure übergeführt, und darauf der Oxalsäurerest durch Verseifung abgespalten:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH.CO.COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right.$$

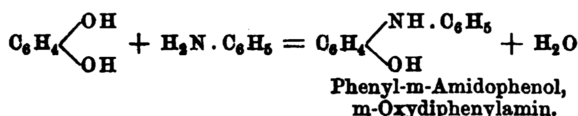
[1]) Siehe auch Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 77264 v. 15. März 1894. — [2]) Ibid., D. R.-P. 77397 v. 17. März 1894. — [3]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1729, 2601. — [4]) D. R.-P. 77131 v. 7. Nov. 1893.

Wird die zuerst erhaltene Phenylenoxaminsäure alkylirt und darauf verseift, und schliefslich die NH_2-Gruppe mittelst salpetriger Säure gegen OH ausgetauscht, so gelangt man zu den entsprechend alkylirten m-Amidophenolen[1]):



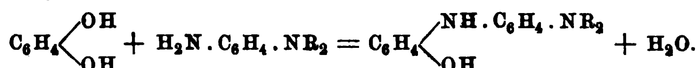
Nach Angabe der Patentschrift ist die Methode technisch leicht und billig auszuführen.

Diese Körper wurden bisher durch Einwirkung von Resorcin auf primäre Amine erhalten[2]), z. B.:



Die Actiengesellsch. f. Anilinfabr. in Berlin verwendet eine Sulfosäure der letzteren Verbindung zur Darstellung von Rhodaminen[3]).

Complicirtere Verbindungen dieser Art erhielt dieselbe Firma durch Verschmelzen von Resorcin mit p-Amidodialkylanilinen[4]):



K. Oehler[5]) erhielt Sulfosäuren des m-Amidophenols und m-Amidokresols durch Verschmelzen von Anilin- bezw. Toluidindisulfosäure mit Alkali:



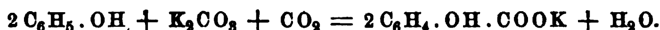
An dieser Stelle kann auch ein von H. Baum[6]) angegebenes Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dialkylaminen der Fettreihe erwähnt werden, da diese Körper z. B. zur Erzeugung von Rhodaminen aus Fluoresceïnchlorid verwendet werden. Es besteht im Erhitzen oxaminsaurer Salze mit ätherschwefelsauren Alkalien oder Halogenalkylen und darauf folgender Abspaltung des Oxalsäurerestes, wobei die Entstehung von Trialkylamin und Tetraalkylammonium vermieden wird.

Die Darstellung der Salicylsäure wurde durch ein Patent von S. Marasse[7]) bedeutend vereinfacht. Nach demselben wird ein inniges Gemenge von Phenol und überschüssiger Pottasche in

---

1) D. R.-P. 76419 v. 24. Nov. 1893. — 2) Mery u. Weith, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 14 (1881), 2345. — 3) D. R.-P. 76415 v. 21. Juni 1893. — 4) D. R.-P. 74196 v. 4. Oct. 1893. — 5) D. R.-P. 74111 v. 25. Dec. 1891. — 6) D. R.-P. 77597 v. 4. Jan. 1894. — 7) D. R.-P. 73279 v. 21. Febr. 1893.

einem geschlossenen Gefäfse bei 130 bis 160° mit Kohlensäure behandelt:



$$2\,C_6H_5.OH + K_2CO_3 + CO_2 = 2\,C_6H_4.OH.COOK + H_2O.$$

Auf dem grofsen Gebiete der Naphtalinderivate ist zunächst eine neue Darstellungsmethode des α-Naphtols zu erwähnen. Dieser Körper wurde bisher im Grofsen ausschliefslich durch Verschmelzen der α-Naphtalinsulfosäure mit Aetznatron bereitet. Nach Patenten der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) erhält man ihn auch durch Erhitzen von α-Naphtylaminsalzen mit Wasser im Autoclaven auf circa 200°:

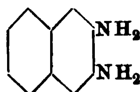


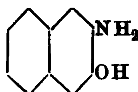
$$C_{10}H_7.NH_2 + H_2O = C_{10}H_7.OH + NH_3.$$

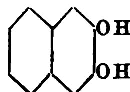
Das so dargestellte α-Naphtol zeichnet sich durch grofse Reinheit aus. — Der Procefs ist das Gegenstück zu der technischen Bereitung des β-Naphtylamins, welches durch Umsetzung von β-Naphtol mit Ammoniak gewonnen wird.

Ueber quantitative Bestimmung der Naphtole mittelst Pikrinsäure wurde bereits oben (S. 475) berichtet. Ein Verfahren zur Bestimmung von Phenolen auf jodometrischem Wege ist vor einigen Jahren von J. Messinger und G. Vortmann[2]) angegeben worden. Es gründet sich auf die Bildung von eigenthümlichen Jodverbindungen, welche bei der Einwirkung von Jod auf die alkalischen Lösungen der Phenole entstehen. F. W. Küster[3]) hat nun neuerdings gefunden, dafs dieses Verfahren auf das β-Naphtol nicht ohne Weiteres anwendbar ist, insofern der Wirkungswerth des Jods gegen β-Naphtol mit der Concentration der Naphtollösung wechselt. Es gelang ihm aber, eine Correctionstabelle herzustellen, mit deren Hülfe man richtige Zahlen erhält.

Unter den Biderivaten des Naphtalins haben die 2,3-Körper seit längerer Zeit das Interesse in Anspruch genommen, weil sie nur ausnahmsweise erhalten wurden und daher wenig erforscht waren. Durch eine von P. Friedländer und S. v. Zakrzewski[3]) ausgeführte Untersuchung sind die betreffenden Diamido- und Dioxynaphtaline, sowie das zwischen ihnen stehende 2,3-Amidooxynaphtalin





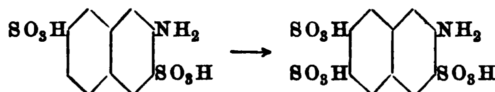


bekannt geworden. Man gelangte zu ihnen von der β-Naphtol-

[1]) D. R.-P. 74879 v. 12. Juli 1892; 76595 v. 31. Aug. 1892. — [2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23 (1890), 2753; siehe auch 22 (1889), 2312. — [3]) Ibid. 27 (1894), 761; Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 73076 v. 18. März 1893.

disulfosäure R, $C_{10}H_5.\overset{6}{SO_3H}.\overset{3}{SO_3H}.\overset{2}{OH}$ aus. Durch Verschmelzen mit Aetznatron liefert sie die Säure $C_{10}H_5.\overset{6}{SO_3H}.\overset{3}{OH}.\overset{2}{OH}$, und diese durch Abspaltung der Sulfogruppe das 2,3-Dioxynaphtalin, 2,3-$C_{10}H_6(OH)_2$. Mit Ammoniak auf 135 bis 140° erhitzt, geht dieses in das Amidonaphtol, 2,3-$C_{10}H_6.NH_2.OH$, und bei 240° in das Diamidonaphtalin, 2,3-$C_{10}H_6(NH_2)_2$ über. — Es wurde eine Anzahl von Derivaten dargestellt. Bezüglich des 2,3-Dioxynaphtalins ist besonders hervorzuheben, dafs es sich mit Diazokörpern leicht zu Azofarbstoffen combinirt — eine neue Ausnahme vom Chrysoidingesetz [1])! — In Folge der o-Stellung der beiden Hydroxyle ziehen dieselben auf gebeizter Baumwolle.

Sehr umfangreiche Untersuchungen über Sulfurirungen in der Naphtalinreihe sind von O. Dressel und R. Kothe [2]) ausgeführt worden. Dieselben führten zu dem Ergebnisse, dafs eine von Armstrong und Wynne aus ihren Beobachtungen abgeleitete Regel, nach welcher eine in den Naphtalinkern eintretende Sulfogruppe zu einer bereits vorhandenen nicht in o-, p- oder peri-Stellung trete, in dieser Allgemeinheit nicht aufrecht erhalten werden kann. Beispielsweise erhielten sie durch Sulfurirung der 2-Naphtylamin-3,7-Disulfosäure u. a. die 2-Naphtylamin-3,6,7-Trisulfosäure:

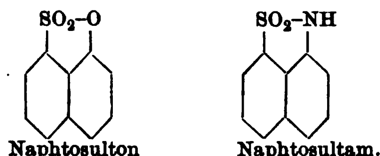


Die Verfasser folgern ferner aus den von ihnen beobachteten Thatsachen die Sätze: Auch bei Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid sind — bei höherer Temperatur — Wanderungen von Sulfogruppen im Naphtalinkern möglich [3]). — Die 2-Amidogruppe vermag unter Umständen eine Sulfogruppe auch in die 4-Stellung zu dirigiren. — Alle β-Naphtol- und β-Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in α-o-Stellung zur Oxy- oder Amidogruppe enthalten, sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie diese Sulfogruppe schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wieder abspalten [4]), und zwar erfolgt diese Reaction bei den Naphtolsulfosäuren meist leichter als bei den Naphtylaminsulfosäuren (offenbar in Folge des positiven Charakters der NH_2- und des negativen der OH-Gruppe gegenüber der negativen Sulfogruppe).

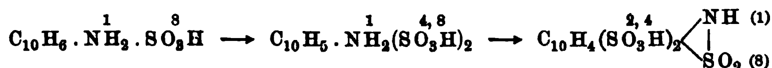
Aus der zweiten der oben citirten Abhandlungen ist vor Allem die Auffindung eines dem Naphtosulton [5]) entsprechenden Naphtosultams hervorzuheben:

---

[1]) Jahrb. 1 (1891), 420; 3 (1893), 441. — [2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1193, 2137. — [3]) Vergl. H. Erdmann, Jahrb. 3 (1893), 429. — [4]) Vergl. P. Friedländer und Ph. Lucht, ibid. — [5]) Jahrb. 1 (1891), 418.



Der Körper wurde bisher freilich nur in Form einer Disulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2\langle{}^{SO_2}_{NH}$ erhalten; er ist das Anhydrid der Schöllkopf'schen 1,8-Naphtylaminsulfosäure $\overset{\prime}{S}$, $C_{10}H_6 . SO_3H . NH_2$. Wird diese Säure mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so geht sie zuerst in die Säure $C_{10}H_5(\overset{4,8}{SO_3H})_2 . \overset{1}{N}H_2$ über, und dann weiter durch Eintritt einer dritten Sulfogruppe und innere Anhydridbildung in die Disulfosäure des Naphtosultams:



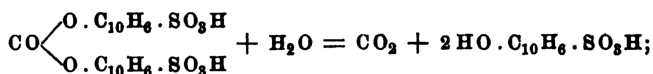
$$C_{10}H_6 . \overset{1}{N}H_2 . S\overset{8}{O}_3H \longrightarrow C_{10}H_5 . \overset{1}{N}H_2(S\overset{4,8}{O}_3H)_2 \longrightarrow C_{10}H_4(S\overset{2,4}{O}_3H)_2\langle{}^{NH\ (1)}_{SO_2\ (8)}$$

Das Natriumsalz dieser Säure krystallisirt in grofsen gelben Blättern, welche selbst in verdünnten Lösungen starke grüne Fluorescenz zeigen. Es besitzt die Formel $C_{10}H_4[N . NaSO_2(SO_3Na)_2] + 8^1/_2 H_2O$, wonach also auch das in dem Sultamring befindliche Imidwasserstoffatom mit sauren Eigenschaften begabt ist. — Die Verfasser weisen darauf hin, dafs die Bildung von Sultamverbindungen immer erfolgt, wenn Körper, welche die Amido- und die Sulfogruppe in der Peristellung enthalten, mit rauchender Schwefelsäure behandelt werden; die entsprechenden o-Verbindungen der 1,2- und 2,3-Stellung konnten bisher zu einem solchen Ringschlusse nicht veranlafst werden. (In der Peristellung führt die Wasserabspaltung zwischen SO_3H und NH_2 zu einem fünfgliedrigen Ringe, in der o-Stellung müfste sich ein viergliedriger Ring bilden.)

Bemerkenswerth ist die grofse Beständigkeit des Sultamringes, welche diejenige des Sultonringes bedeutend übertrifft; so wird die Naphtosultamdisulfosäure durch Kochen mit mäfsig concentrirter Alkalilauge nicht verändert. Erwähnt sei auch noch, dafs sie sich weder in saurer noch in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen combinirt. — Die grofse Abhandlung enthält noch viel werthvolles Einzelmaterial, auf welches hier aber nur verwiesen werden kann.

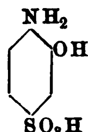
Die für die Darstellung von Azofarbstoffen so überaus wichtige sogen. Neville und Winther'sche α-Naphtolsulfosäure, $1,4-C_{10}H_6 . SO_3H . OH$ kann bekanntlich durch Sulfurirung des α-Naphtols nicht als ausschliefsliches Product erhalten werden. Zu ihrer technischen Gewinnung geht man deshalb von der Naphtion-

säure, 1,4-$C_{10}H_6.SO_3H.NH_2$ aus und tauscht die Amidgruppe derselben durch Hydroxyl aus, entweder mittelst Diazotirens oder durch Erhitzen mit Alkalien. Aber auch diese beiden Reactionen verlaufen nicht ganz glatt und lassen in mehrfacher Hinsicht zu wünschen übrig. — Fr. Reverdin und Ch. de la Harpe[1]) versuchten deshalb einen anderen Weg. Durch Einwirkung von Phosgen auf α-Naphtol in alkalischer Lösung erhält man das α-Naphtylcarbonat, $CO<^{O.C_{10}H_7}_{O.C_{10}H_7}$. Behandelt man dieses mit englischer oder rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur, so wird zunächst ein Disulfonaphtylcarbonat gebildet, dessen wässerige Lösung beim Erwärmen auf 60 bis 70° in Kohlensäure und 1,4-Naphtolsulfosäure gespalten wird, offenbar im Sinne der Gleichung

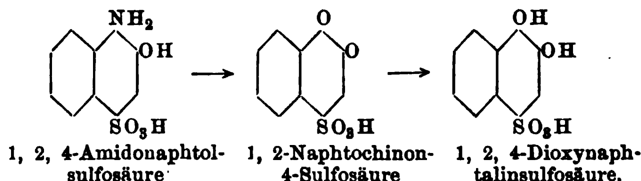


das Verfahren ist zur Patentirung angemeldet.

Eine, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitroso-β-Naphtol entstehende Amidonaphtolmonosulfosäure[2]), deren Constitution bisher zweifelhaft war, hat M. Böniger[3]) eingehend untersucht. Es entsteht zuerst eine Sulfitverbindung, welche durch Salzsäure zersetzt wird. Die freie schweflige Säure wirkt dann gleichzeitig reducirend und sulfurirend. Die Reactionen der so erhaltenen Säure führten zu dem Schlusse, dafs ihr die Formel



zuzuschreiben ist. Von ihren interessanten Umsetzungen seien hier nur die folgenden erwähnt. Durch Oxydation giebt sie das entsprechende Chinon, welches seinerseits durch Reduction in die 1, 2, 4-Dioxysulfosäure übergeht:

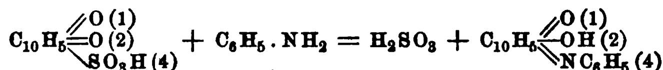


1, 2, 4-Amidonaphtolsulfosäure — 1, 2-Naphtochinon-4-Sulfosäure — 1, 2, 4-Dioxynaphtalinsulfosäure.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3458. — [2]) M. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 44 (2), 513. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 23.

Die 1, 2-Naphtochinon-4-Sulfosäure besitzt eine bedeutende Reactionsfähigkeit. Besonders ausgezeichnet ist sie durch die Leichtigkeit, mit welcher sie die Sulfogruppe abspaltet. Mit Anilin giebt sie glatt Anilidonaphtochinon, wobei zugleich die o-Chinonverbindung in den p-Chinontypus übergeht:



Mit 2 Mol. Anilin liefert sie das Anilidonaphtochinonanil, und läfst sich weiter in Rosinduline überführen; mit p-Amidodialkylanilinen entstehen violette, von dem Verf. als β-Oxyindophenole bezeichnete Farbstoffe: Siehe den Abschnitt Chinonimidfarbstoffe.

Eine durch Einwirkung von Bisulfit auf 2, 1-Nitrosonaphtol, $C_{10}H_6.\overset{2}{NO}.\overset{1}{OH}$ entstehende Amidonaphtolsulfosäure erwies sich als $C_{10}H_5.\overset{1}{OH}.\overset{2}{NH_2}.\overset{4}{SO_3H}$.

Aehnlich wie in den besprochenen Fällen wirkt nach einer neueren Mittheilung desselben Verfassers[1]) die schweflige Säure auch auf andere Nitrosonaphtolderivate gleichzeitig reducirend und sulfurirend ein, wie an dem 1-Nitroso-2, 7-Dioxynaphtalin und zwei Nitroso-β-Naphtolmonosulfosäuren constatirt wurde. Die so zu erhaltenden Körper sind zum Theil von nicht unerheblichem technischen Interesse. — Auf gewisse Nitronaphtalinsulfosäuren wirkt nach einem Patente von A. Fischesser u. Co.[2]) die schweflige Säure gleichfalls in dieser doppelten Weise ein; so liefert die Nitronaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_5(\overset{3,\,8}{SO_3H})_2.\overset{1}{NO_2}$ bei der Behandlung mit concentrirter Bisulfitlösung die Naphtylamintrisulfosäure, $C_{10}H_4(\overset{3,\,6,\,8}{SO_3H})_3.\overset{1}{NH_2}$.

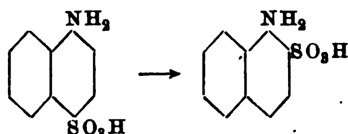
Die Zahl der auf die Darstellung von Oxy- und Amidonaphtalinsulfosäuren genommenen Patente war wieder eine sehr erhebliche[3]). Besonders häufig handeln sie auch diesmal von Periderivaten; auch der Ersatz von Amido- durch Hydroxylgruppen und vice versa bildete wieder den Gegenstand einer ganzen Anzahl von Patenten. Die meisten der so zu erhaltenden Verbindungen sollen zur Herstellung von Azofarbstoffen dienen, unter denen, wie schon seit längerer Zeit, die substantiven Baumwollfarbstoffe und die Beizenfarbstoffe für Färberei und Stoffdruck im Vordergrunde des Interesses stehen. Einige wurden auch als

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3050. — [2]) D. R.-P. 76438 v. 22. Aug. 1893. — [3]) S. die interessanten Bemerkungen von P. Friedländer, Chem.-Ztg. 18, 1184.

photographische Entwickler in Vorschlag gebracht[1]). Aus der sehr umfangreichen, den Gegenstand betreffenden Patentliteratur kann hier wieder nur eine kleine Auslese getroffen werden, bei welcher in erster Linie die Originalität des erfinderischen Gedankens berücksichtigt werden soll.

Im vorigen Jahre[2]) wurde über die Umlagerungen berichtet, welche die Naphtionsäure, 1, 4-$C_{10}H_6.SO_3H.NH_2$, durch die Einwirkung der Schwefelsäure bei höherer Temperatur erfährt; es hatte sich ergeben, dafs dabei die Sulfogruppe von der Stellung 4 zuerst nach 5 und dann weiter nach 6 wandert. Eine ähnliche Umlagerung findet auch beim blofsen Erhitzen der naphtionsauren Salze statt, wie bereits vor mehreren Jahren durch ein Patent der Chem. Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer[3]) bekannt geworden ist. Es entsteht so die Säure 1, 2-$C_{10}H_6.SO_3H.NH_2$, so dafs die Umwandlung im Sinne



vor sich geht. Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.[4]) in Elberfeld haben nun gefunden, dafs die Reaction bedeutend glatter und mit fast quantitativer Ausbeute erfolgt, wenn man dem Naphtionat ein indifferentes Mittel zusetzt, welches sich bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur verflüssigt. Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Phenole etc. haben sich für den Zweck als geeignet erwiesen.

Eine andere noch merkwürdigere Atomwanderung constatirten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.[5]) in Elberfeld bei der Einwirkung von α-Naphtylamin auf aromatische Amidosulfosäuren. Erhitzt man die genannte Base, mit oder ohne Zusatz ihres Chlorhydrates, mit Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-Sulfosäure, p-Toluidin-m-Sulfosäure, Benzidinmono- oder Disulfosäure u. dergl., so resultirt in allen Fällen dieselbe Sulfosäure, nämlich $C_{10}H_6.\overset{2}{S}O_3H.\overset{1}{N}H_2$ (die gleiche, deren Bildung durch Umlagerung der Naphtionsäure soeben besprochen wurde). Es wandert also hier die Sulfogruppe aus dem Benzol- in den Naphtalinkern, offenbar im Sinne der Gleichung



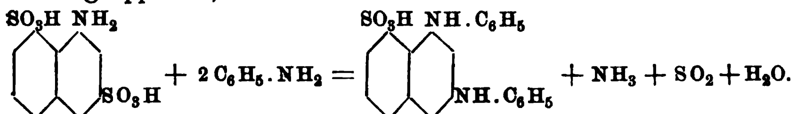
$$C_{10}H_7.NH_2 + C_6H_4.SO_3H.NH_2 = C_{10}H_6.SO_3H.NH_2 + C_6H_5.NH_2.$$

[1]) Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin, D. R.-P. 76208 v. 28. Sept. 1893. — [2]) H. Erdmann, Jahrb. 3 (1893), 428 f. — [3]) D. R.-P. 56563 v. 21. Jan. 1890. — [4]) D. R.-P. 72833 v. 26. Nov. 1892. — [5]) D. R.-P. 75319 v. 30. Juli 1892; 77118 v. 1. Nov. 1892.

An Stelle der Amidosulfosäuren der Benzolreihe können übrigens auch die entsprechenden Derivate des α- oder β-Naphtylamins verwendet werden.

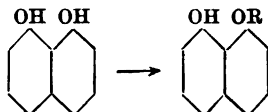
Diese Umsetzungen erinnern einigermafsen an die bei Azo- und Diazokörpern beobachteten Atomverschiebungen [1]).

Einen neuen Beitrag zur Frage der Festigkeitsverhältnisse in der Naphtalinreihe [2]) liefert ein Verfahren der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. [3]) in Elberfeld, welches die Darstellung von substituirten 1, 2-Naphtylendiaminen und deren Sulfosäuren betrifft. Nach demselben setzen sich diejenigen Naphtylaminsulfosäuren, in welchen die Sulfo- und Amidogruppe in Metastellung zu einander stehen, beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen und deren Salzen in dem Sinne um, dafs die Sulfogruppe gegen den Aminrest ausgetauscht wird; zugleich wirkt das Amin auch noch substituirend auf die bereits ursprünglich vorhandene Amidogruppe ein, z. B.:



Die Reaction wurde auf zahlreiche analoge Fälle ausgedehnt. Sie verläuft wesentlich anders als früher beobachtete Umsetzungserscheinungen, bei welchen die Sulfogruppe gegen Wasserstoff oder Hydroxyl ausgetauscht wird. Hier erwies sich gerade die in α-Stellung befindliche Sulfogruppe als besonders beweglich, während in den eben besprochenen Fällen gerade die β-Stellung den Schauplatz der Umsetzung abgiebt. Mafsgebend für diese Auflockerung ist hier offenbar und sonderbarer Weise die in m-Stellung befindliche Amidgruppe.

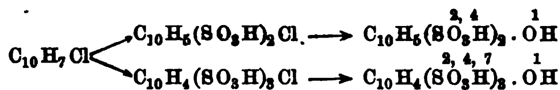
Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Sulfosäuren des Peridioxynaphtalins bei der Alkylirung [4]). Erhitzt man die Mono- oder Disulfosäuren in Form ihrer neutralen oder basischen Salze mit Alkylhalogenen oder -sulfaten, so gelingt es, nur einen Alkylrest einzuführen, und es entstehen die 1-Alkyloxy-8-Naphtolsulfosäuren [5]). Die Alkylirung erfolgt demnach im Sinne



[1]) Jahrb. 1 (1891), 438 f. — [2]) Ibid. 3 (1893), 429. — [3]) D. R.-P. 75296 v. 12. April 1893; 76414 v. 8. Juni 1893; 77866 v. 12. Aug. 1893. — [4]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. D. R.-P. 73741 v. 18. Jan. 1893. — [5]) Ganz analoges Verhalten wurde an symmetrischen Dioxydisazofarbstoffen beobachtet; s. den Abschnitt Azofarbstoffe.

Bei Anwendung von Benzylhalogen bezw. -sulfat entstehen neben den Benzyloxynaphtolsulfosäuren noch die isomeren Dioxynaphtalinsulfosäurebenzylester. — Die Alkyloxynaphtolsulfosäuren geben mit Diazoverbindungen Farbstoffe, welche gelber sind als die entsprechenden der nicht alkylirten Dioxynaphtalinsulfosäuren; die mittelst der Benzylester dargestellten Azofarbstoffe dagegen sind blauer als jene.

K. Oehler in Offenbach[1]) stellt durch Erhitzen von α-Chlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure die 1-Chlornaphtalin-Di- und -Trisulfosäuren und aus diesen die für die Erzeugung des Naphtolgelb S dienende Naphtoldi- bezw. -trisulfosäure dar:



Die 1, 6- und 1, 7-Chlornaphtalinsulfosäure wurden durch Erwärmen des α-Chlornaphtalins mit 66grädiger Schwefelsäure erhalten und liefern durch Austausch des Chlors gegen OH bezw. NH_2 die entsprechenden Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren.

Eine neue und eigenthümliche Anwendung hat die unter dem Namen Chromotropsäure bekannte Peridioxynaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_4(\overset{3,6}{SO_3H})_2(\overset{1,8}{OH})_2$[2]), gefunden. Diese beruht darauf, dafs sich die genannte Säure auf Wolle in saurer Lösung fixiren und dann nachträglich durch Oxydation mit einem Bichromat in einen braunen Farbstoff von bedeutender Echtheit überführen läfst. Ihr Natriumsalz wird daher seit einiger Zeit von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. unter der Bezeichnung Chromogen I in den Handel gebracht[3]).

Aehnliche Eigenschaften zeigen die Sulfosäuren von β-naphtylirten Diaminen, welche die Firma Dahl u. Co.[4]) durch Einwirkung von β-Naphtol auf m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin und Benzidin und darauf folgende Sulfurirung erhalten hat. Den nichtsulfurirten Basen kommen die Formeln



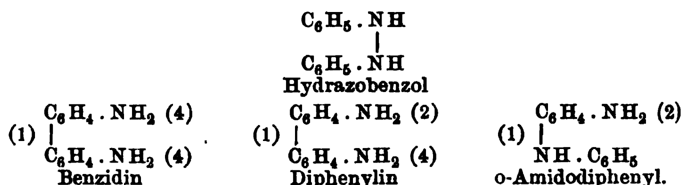
zu. Die mittelst m-Phenylendiamin erhaltene Verbindung giebt, auf Wolle fixirt und mit Chromsäure oxydirt, einen braunen Farbstoff; die entsprechenden Derivate des p-Phenylendiamins und

---

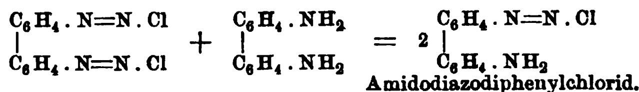
[1]) D. R.-P. 74744 v. 22. Jan. 1893; 76230 v. 28. Nov. 1893; 76396 v. 31. Dec. 1893; 77446 v. 14. Febr. 1893; 77996 v. 28. Nov. 1893. — [2]) Jahrb. 1 (1891), 430; 3 (1893), 431, 449. — [3]) A. Lehne's Färberztg. 1893/94, S. 270. — [4]) D. R.-P. 74782 v. 22. Sept. 1892; 77522 v. 18. Oct. 1892; 78317 v. 21. März 1893.

Benzidins liefern unter denselben Bedingungen grüne bis schwarze Färbungen.

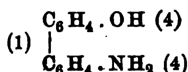
Auf dem Gebiete der Diphenylderivate ist zunächst eine Arbeit von E. Nölting und Alfr. Meyer[1]) zu erwähnen, welche die Umlagerung des Hydrazobenzols zum Gegenstande hat. Wie man längst weifs, geht dieser Körper unter der Einwirkung der Salzsäure in das isomere Benzidin (Di-p-Diamidodiphenyl) über; daneben entsteht in geringerer Menge das gleichfalls isomere Diphenylin (o-p-Diamidodiphenyl). Die Genannten haben gefunden, dafs neben diesen beiden Processen, welche als wahre Diphenylumlagerungen zu bezeichnen sind, in untergeordnetem Grade auch noch eine Semidinumlagerung[2]) stattfindet; sie hat die Bildung von o-Amidophenylamin zur Folge:



Läfst man auf Benzidin salpetrige Säure einwirken, so wird es in die, für die Erzeugung von Disazokörpern so wichtige Tetrazoverbindung übergeführt, indem beide Amidgruppen gleichzeitig diazotirt werden. Eine einseitige Diazotirung gelingt bei Anwendung von 1 Mol. salpetriger Säure nur sehr unvollkommen. — E. Täuber[3]) hat nun die einfache Diazoverbindung des Benzidins, auf einem sehr merkwürdigen Wege erhalten, nämlich durch Umsetzung der Tetrazoverbindung mit der ursprünglichen Base:



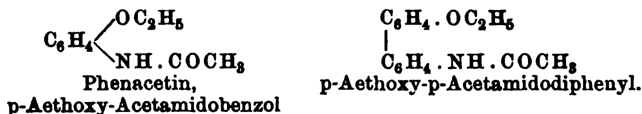
Hierbei wird also zwischen den beiden reagirenden Molekülen eine Amidgruppe gegen eine Diazogruppe ausgetauscht. Das Amidodiazodiphenyl besitzt als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe kein Interesse; durch Kochen seiner wässerigen Lösung giebt es p-Oxy-p-Amidodiphenyl:



von welchem mehrere Derivate untersucht wurden. Die Aethoxy-

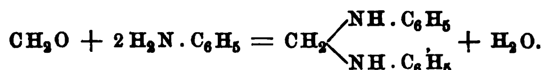
[1]) Chem.-Ztg. 18 (1894), 1095. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 432; 3 (1893), 443 ff. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2627.

Acetylverbindung entspricht in ihrer Constitution dem Phenacetin, und übt auch ganz ähnliche physiologische Wirkungen aus wie dieses:

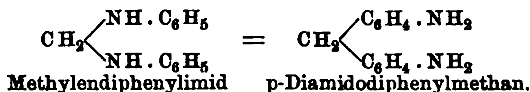


Zahlreiche Arbeiten hatten die Darstellung und die Untersuchung von Diphenylmethanderivaten zum Gegenstande.

C. Eberhardt und Ad. Welter[1]) haben die Condensation von Formaldehyd mit primären Aminen eingehender studirt. Während dieselbe in neutraler oder saurer Lösung zur Bildung des sog. Anhydroformaldehydanilins, $CH_2=NC_6H_5$ führt, welches dann weiter mit einem zweiten Molekül des Amins, unter Umlagerung in eine Diphenylmethanbase übergeht[2]), verläuft die Reaction in alkalischer Lösung im folgenden Sinne:



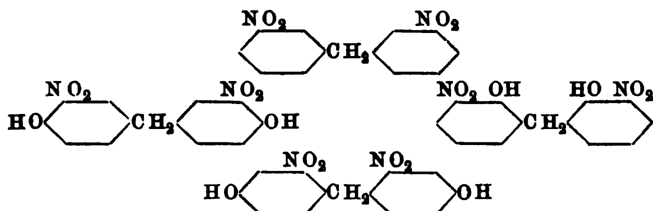
Die so zunächst gebildeten Diimidbasen werden durch Einwirkung von Salzsäure oder der Chlorhydrate aromatischer Amine in die isomeren Diamidodiphenylmethane umgelagert:



Im vorigen Jahre wurde ein den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. patentirtes Verfahren der Condensation von Formaldehyd mit o-Nitrophenolen und deren Aethern kurz erwähnt[3]). Die Reaction ist inzwischen von der genannten Firma auch auf die m- und p-Nitrophenole ausgedehnt worden[4]); zugleich hat der Gegenstand durch M. Schöpf[5]) eine eingehendere Bearbeitung erfahren. Derselbe studirte zunächst, in Anlehnung an ein Patent der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.[6]) in Elberfeld die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrokohlenwasserstoffe. Mit Nitrobenzol wurde so das bisher noch nicht bekannte m-Dinitrodiphenylmethan, $CH_2<^{C_6H_4.NO_2}_{C_6H_4.NO_2}$ erhalten. — Durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in die aromatischen Nitrokörper wird

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1804. — [2]) Jahrb. 1 (1891), 445. — [3]) Ibid. 3 (1893), 428. — [4]) D. R.-P. 73946 v. 26. Febr. 1893; 73951 v. 23. März 1893. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2321. — [6]) D. R.-P. 67001 v. 6. März 1892.

deren Condensationsfähigkeit gegenüber dem Formaldehyd bedeutend erhöht. Es entstehen so die in den angeführten Patenten beschriebenen Körper. Die Constitution dieser Verbindungen ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeit im Sinne der folgenden Formeln:

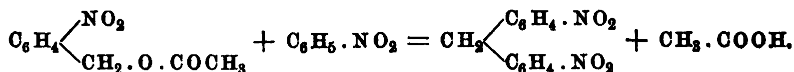


Es tritt nämlich die OH-Gruppe zu dem Methankohlenstoffatom in erster Linie in die p-, in zweiter in die o-Stellung, die NO_2-Gruppe aber in die m-Stellung. Der Einfluſs der ersteren ist aber offenbar der stärkere.

Die analogen Condensationsvorgänge erzielte H. Weil[1]) mittelst Formaldehyd und p-Nitrotoluol, und gelangte so zum Dinitroditolylmethan, und durch Reduction des letzteren zu dem entsprechenden Diamin:



Auf einem anderen Wege gelangten L. Gattermann und H. Rüdt[2]) zu nitrirten Diphenylmethanen, nämlich durch Condensation von Nitrokohlenwasserstoffen mit nitrirten aromatischen Alkoholen. Die letzteren wurden in Form ihrer Acetate verwendet:



$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2.O.COCH_3\end{cases} + C_6H_5.NO_2 = CH_2\begin{cases}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.NO_2\end{cases} + CH_3.COOH.$$

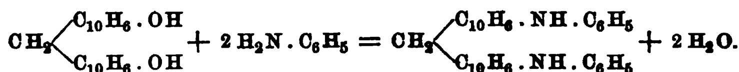
Aus p-Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzol wurde so das m-p-Dinitrodiphenylmethan erhalten; mit m-Nitrobenzylalkohol die m-m-Verbindung. Auch bei dieser Reaction tritt also die Nitrogruppe in m-Stellung zum Methankohlenstoff. Diese Erfahrung bestätigte sich auch in anderen Fällen.

Dahl u. Co. in Barmen[3]) erhielten aromatisch substituirte Amidodinaphtylmethane durch Erhitzen der ent-

---

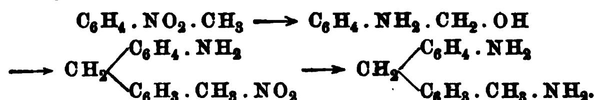
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3314. Verf. nennt sich in seiner Abhandlung als Urheber des oben angeführten Patentes 67001. — [2]) Ibid. (1894), 2293. — [3]) D. R.-P. 75755 v. 25. März 1893.

sprechenden Oxydinaphtylmethane mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 180°:



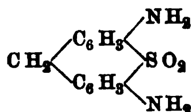
$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}C_{10}H_6.OH\\C_{10}H_6.OH\end{array}\right. + 2\,H_2N.C_6H_5 = CH_2\left\langle\begin{array}{l}C_{10}H_6.NH.C_6H_5\\C_{10}H_6.NH.C_6H_5\end{array}\right. + 2\,H_2O.$$

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) unterwarfen p-Nitrotoluol in schwefelsaurer Lösung der elektrolytischen Reduction. Es entsteht zunächst p-Amidobenzylalkohol, $C_6H_4.NH_2.CH_2.OH$; dieser Körper condensirt sich aber unter dem Einflusse der Schwefelsäure sogleich mit unverändertem Nitrotoluol zu Nitroamidophenyltolylmethan. Bei weiterer Reduction erhält man aus diesem das Diamidophenyltolylmethan:



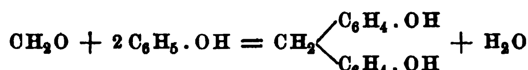
$$C_6H_4.NO_2.CH_3 \longrightarrow C_6H_4.NH_2.CH_2.OH$$
$$\longrightarrow CH_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4.NH_2\\C_6H_3.CH_3.NO_2\end{array}\right. \longrightarrow CH_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4.NH_2\\C_6H_3.CH_3.NH_2.\end{array}\right.$$

O. Stein[2]) erhielt durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf p-Diamidodiphenylmethan das p-Diamidodiphenylmethansulfon:



Es ist ein farbloser Körper — im Gegensatze zu dem gelben Benzidinsulfon — und besonders durch eine grofse Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure ausgezeichnet, mit welcher es eine intensive Blaufärbung giebt. Mit Diazoverbindungen erzeugt es keine Färbung, weshalb Verf. es als Indicator zum Titriren aromatischer Amine mittelst Natriumnitrites in Vorschlag bringt.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen[3]) erhielten Dioxydiphenylmethan durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol bei Gegenwart von Salzsäure:

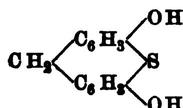


$$CH_2O + 2\,C_6H_5.OH = CH_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{array}\right. + H_2O$$

und verwenden dasselbe als Componente zur Herstellung gemischter Disazofarbstoffe. — Das Dioxydiphenylmethan kann weiter durch Eintragen in eine Auflösung von Schwefelsesquioxyd in conc. Schwefelsäure in Sulfosäuren des Thiodioxydiphenyl-

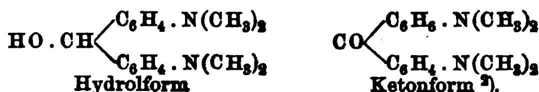
[1]) D. R.-P. 75261 v. 19. Febr. 1893. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2806. — [3]) D. R.-P. 73267 v. 30. Dec. 1892; 74629 v. 8. Oct. 1892.

methans übergeführt werden, aus welchen durch Abspaltung der Sulfogruppen das Thiodioxydiphenylmethan selbst erhalten wird:



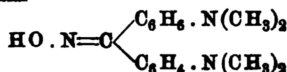
Auch diese Körper lassen sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen vereinigen.

H. Weil[1]) hat gefunden, dafs das Tetramethyldiamidobenzhydrol in gewissen Fällen wie ein Keton reagirt, insofern es mit Hydroxylamin, Bisulfit und Blausäure Additionsproducte bildet. Verf. hält es daher für tautomer:

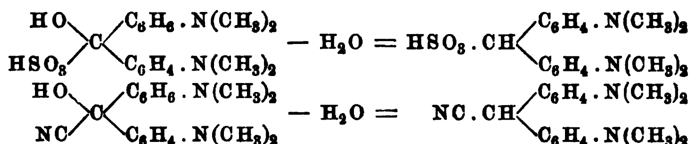


In der zweiten Form müfste es einen normalen und einen hydrirten Benzolkern enthalten.

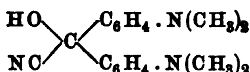
Die Addition des Hydroxylamins erfolgt in normaler Weise: es bildet sich das Oxim



Die Sulfit- und Blausäureverbindung dagegen sind in dieser Form nicht beständig: sie spalten Wasser ab unter gleichzeitiger Rückbildung der Hydrolform:



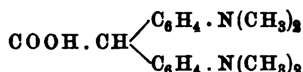
Das so erhaltene Nitril besitzt den Charakter einer Leukobase, welche sich leicht zu einem grünen Farbstoffe, vermuthlich



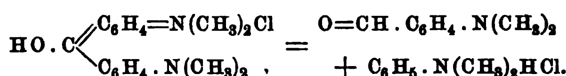
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1403; s. auch. Kap. Organ. Chemie. — [2]) Letztere Form könnte vielleicht auch, entsprechend der Alkoholform des Acetessigesters, geschrieben werden: $HO.C \langle {C_6H_4 = NH(CH_3)_2 \atop C_6H_4.N(CH_3)_2}$. — W. Vaubel (Journ. f. prakt. Chem. 50, 362) polemisirt gegen diese Auffassung auf Grund seiner Versuche über die Einwirkung nascirenden Broms auf das Tetramethyldiamidobenzhydrol, wobei letzteres vier Atome Brom aufnimmt.

oxydiren läfst[1]); dieses Tetramethyldiamidobenzhydrolcyanid besitzt ferner noch die Fähigkeit, sich mit aromatischen Körpern, sowie mit den Salzen des Ammoniaks und der aliphatischen Amine zu condensiren. Seine Darstellung wurde deshalb durch Patent geschützt[2]). Es soll zur Herstellung von Farbstoffen dienen. — Das Nitril giebt durch Verseifung die entsprechende Carbonsäure:



Der Genannte hat ferner gefunden, dafs das Tetramethyldiamidobenzhydrol durch Erhitzen mit Säuren in Dimethylanilin und p-Dimethylamidobenzaldehyd gespalten wird, was er folgendermafsen formulirt[3]):



Der Aldehyd, sowie das noch unzersetzte Hydrol condensiren sich dabei mit dem abgespaltenen Dimethylanilin theilweise zu Leukomethylviolett.

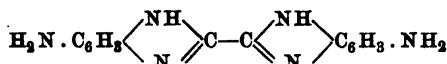
Charakteristisch für den p-Dimethylamidobenzaldehyd ist seine Fähigkeit, mit primären aromatischen Aminen nicht nur in neutraler, sondern auch in mineralsaurer Lösung Benzylidenverbindungen zu bilden, die im letzteren Falle als intensive Färbungen, bezw. Niederschläge auftreten. So erhält man mit salzsaurem Anilin und p-Toluidin intensiv grüngelbe Färbung, mit α-Naphtylamin eine schwach gelbliche Färbung, mit β-Naphtylamin einen gelbrothen und mit Benzidin einen ziegelrothen Niederschlag. Letzterer ist geeignet, noch sehr geringe Mengen des Aldehydes nachzuweisen.

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon werden die Alkylgruppen successive als Chloride abgespalten und durch Benzylgruppen ersetzt[4]). Die so entstehenden benzylirten Amidobenzophenone sollen in analoger Weise wie die ursprünglichen Verbindungen zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen dienen. Der directe Austausch von Methyl- und Aethylgruppen gegen Benzyl ist eine bemerkenswerthe, in dieser Weise wohl noch nicht beobachtete Erscheinung.

---

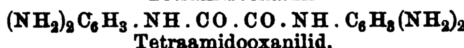
[1]) S. auch in dem Abschnitte: Di- und Triphenylmethanfarbstoffe. — [2]) D. R.-P. 75334 v. 17. Sept. 1893. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3316 (im Original enthält die Gleichung einen Druckfehler). — [4]) Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. D. R.-P. 72808 v. 9. Sept. 1892.

Im vorigen Jahre wurde über die Verwendung zweier isomerer Diamidophenylbenzimidazole als Ausgangsmaterial zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe berichtet [1]. Ein ähnliches Product, das m-Diamidodibenzimidazol



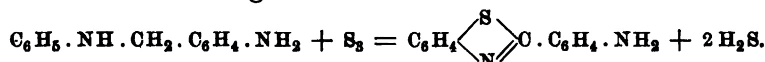
ist von A. Gallinek [2] für denselben Zweck in Anwendung gebracht worden. Er erhielt es durch Reduction des Tetranitrooxanilids mit Zinn und Salzsäure:





letzteres geht dann durch Wasserabspaltung in das Imidazol über.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. [3] erhielten durch Erhitzen von p-Amidobenzylanilin mit Schwefel auf 170 bis 180° glatt das Amidobenzylamidophenylmercaptan, das niedere Homologe des Dehydrothiotoluidins [4] in reiner Form. Der Vorgang entspricht offenbar der Gleichung



Die Base enthält eine diazotirbare NH_2-Gruppe und bildet ein rothgelbes krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Sulfat. — Erhitzt man sie auf 240 bis 250°, so geht sie unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwickelung in eine neue schwefelhaltige Base über, welche gleichfalls noch eine diazotirbare Amidgruppe enthält, aber so schwach basisch ist, dafs sie mit Säuren nicht beständige Salze zu bilden vermag. — Beide Basen gehen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren über. — Die auf dem beschriebenen Wege dargestellten Körper sollen jedenfalls zur Darstellung von Thiazolfarbstoffen benutzt werden.

Geschwefelte Basen erhielt auch die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin [5] durch Erhitzen von Benzidin mit Schwefel und p-Toluidin; je nach der Menge der reagirenden Stoffe haben sie verschiedene Zusammensetzung. Sie lassen sich diazotiren und mit den gewöhnlichen Componenten zu Azofarbstoffen combiniren.

---

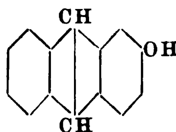
[1] Jahrb. 3 (1893), 447. — [2] D. R.-P. 74058 v. 4. Febr. 1892. — [3] D. R.-P. 75674 v. 16. Mai 1893; 77355 v. 16. Nov. 1893. — [4] Jahrb. 2 (1892), 487. — [5] D. R.-P. 78162 v. 4. Febr. 1894.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) reinigen Rohanthracen durch Behandeln mit Aceton, welches einen grofsen Theil der Verunreinigungen aufnimmt, während das Anthracen davon kaum gelöst wird.

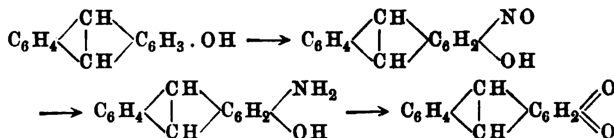
Nach einem im vorjährigen Berichte[2]) erwähnten Patente der Soc. anon. des mat. col. et prod. chim. de St. Denis wird durch Einwirkung von Schwefelsäure 53° B. auf Anthracen eine Anthracenmonosulfosäure erhalten, welche in der Natronschmelze ein sehr reines Alizarin liefert. Es hat sich nun weiter gezeigt, dafs zugleich mehrere Disulfosäuren gebildet werden, und es gelang, die Reaction so abzuändern, dafs als Hauptproduct eine Säure erhalten wird, welche bei der Oxydation β-Anthrachinondisulfosäure liefert. Letztere giebt beim Verschmelzen mit Aetznatron reines Anthrapurpurin[3]). Bei der üblichen Fabrikation werden bekanntlich Alizarin, Anthra- und Flavopurpurin neben einander erhalten, von denen die beiden ersteren weitaus die werthvollsten sind. Die neue Methode würde es gestatten, gerade diese, ohne gleichzeitige Bildung des dritten Isomeren, willkürlich und direct in reinem Zustande zu gewinnen, während bei dem gewöhnlichen Verfahren Mischungen entstehen, deren Zusammensetzung zunächst nicht in der Hand des Fabrikanten liegt.

Ein Gemenge von Anthracenmono- und β-Disulfosäure wird nach einem Patente derselben Soc. de St. Denis erhalten, wenn man Anthracen im feinvertheilten Zustande mit Alkalibisulfaten auf 140 bis 150° erhitzt[4]).

Ein Isomeres des Anthrachinons erhielt K. Lagodzinski[5]) aus dem 2-Oxyanthracen:



Dasselbe wurde in eine Nitrosoverbindung übergeführt, diese amidirt und das Amidooxyanthracen mit Chromsäure oxydirt:



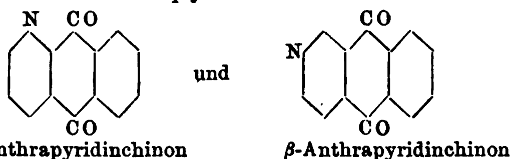
---

[1]) D. R.-P. 78861 v. 15. April 1894. — [2]) Jahrb. 3 (1893), 433. — [3]) D. R.-P. 73961 v. 4. Juli 1893; 76280 v. 24. Nov. 1893. — [4]) D. R.-P. 77311 v. 24. Nov. 1893. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1438.

Das β-Anthrachinon bildet rothgelbe Nädelchen; mit o-Phenylendiamin giebt es ein Azin, wonach es ein o-Diketon sein mufs. Demnach kann ihm nur eine der beiden folgenden Formeln zukommen:

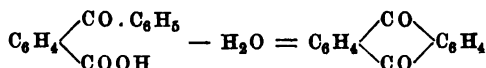


Zwei isomere Anthrapyridinchinone:



α-Anthrapyridinchinon β-Anthrapyridinchinon

erhielt A. Philips[1]) durch Erhitzen von 4-Benzoylnicotinsäure bezw. 3-Benzoylpicolinsäure, $C_6H_5.CO.C_5H_3N.COOH$, mit Schwefelsäure. Diese Synthesen sind vollkommen der bekannten Anthrachinonsynthese aus o-Benzoylbenzoësäure



analog. Die beiden Anthrapyridinchinone, welche als Anthrachinon aufzufassen sind, in dem ein Benzolkern in verschiedener Weise durch den Pyridinkern ersetzt ist, gleichen sehr ihrem Urtypus; besonders liefern sie, wie dieser, mit Natronlauge und Zinkstaub charakteristische Farbenreactionen: Anthrachinon liefert dabei eine blutrothe Lösung, β-Anthrapyridinchinon eine weinrothe und α-Anthrapyridinchinon eine blaue Lösung. Das dem Alizarinblau zu Grunde liegende Anthrachinonchinolin giebt unter denselben Bedingungen eine violette Färbung.

Die Farbstoffe.

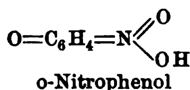
Allgemeines.

Literatur. Ein Ereignifs, welches von allen, die sich für die Farbentechnik interessiren, mit Freude begrüfst werden wird, ist die Herausgabe einer zweiten Auflage von R. Nietzki's Chemie der organischen Farbstoffe (Berlin 1894, Jul.

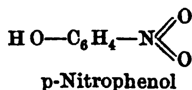
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1923.

Springer). Dieses besonders für den Studirenden und Docenten wichtige Werk erschien zuerst im Jahre 1889; es war hervorgegangen aus der Bearbeitung des Artikels „Organische Farbstoffe“ für das Ladenburg'sche Handwörterbuch der Chemie (1886 als Sonderabdruck erschienen). Der Verfasser hat es auch diesmal meisterhaft verstanden, aus der ungeheuren Fülle des Stoffes dasjenige auszuwählen, was für die Orientirung auf dem grofsen Gebiete von Wichtigkeit ist, und es in knappester Form zur Darstellung zu bringen. Hier und da wäre nach Ansicht des Referenten ein etwas weiteres Eingehen auf wichtige Fragen — wie z. B. die Begründung der Alizarinformel — wünschenswerth, und ohne den Umfang des Ganzen in nennenswerthem Grade zu vergröfsern, auch möglich gewesen. — Von einem anderen für die Kenntnifs der Farbstoffe wichtigen Werke, der von G. Schultz und P. Julius verfafsten Tabellarischen Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, welches 1891 in zweiter Auflage erschien, ist von A. G. Green eine englische, durch mehrfache Zusätze vervollständigte Ausgabe veranstaltet worden. — Ferner ist das im vorjährigen Berichte[1]) erwähnte Werk: Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck von Dr. Ad. Lehne zum Abschlusse gebracht worden. Die reichhaltige Sammlung von Ausfärbungen und Druckmustern, welche es enthält, sowie die gegebenen Vorschriften für die Anwendung der Farbstoffe werden besonders dem Docenten sehr willkommen sein.

Die Ausführungen von H. E. Armstrong über die Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Constitution, über welche vor zwei Jahren berichtet wurde[2]), sind bald nach ihrem Erscheinen von W. N. Hartley[3]) bekämpft worden. Armstrong vertrat bekanntlich die Ansicht, dafs allen gefärbten organischen Verbindungen eine chinoïde Structur zuzuschreiben sei. Dem gelben o- und dem farblosen p-Nitrophenol ertheilte er die Formeln



o-Nitrophenol



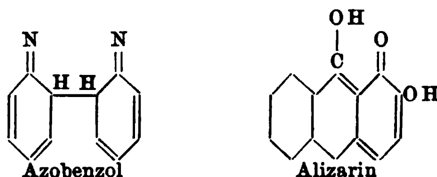
p-Nitrophenol

und folgerte weiter, dafs die farblose p-Verbindung beim Uebergange in ihre gelb gefärbten Salze eine desmotrope Umlagerung in die chinoïde Form erleide. — Hartley machte dem gegenüber geltend, dafs man zu klaren Ergebnissen nur gelangen könne,

---

[1]) Jahrb. 3 (1893), 438. — [2]) Ibid. 2 (1892), 11, 429. — [3]) Proc. Chem. Soc. 1892, p. 188; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), Ref. 20.

wenn man das Studium der Frage nicht an complicirten, sondern an möglichst einfach zusammengesetzten Verbindungen beginnt. Es könne oft eine geringe Aenderung der Zusammensetzung eine Verschiebung der Absorptionsstreifen herbeiführen, durch welche der gefärbte Körper ein farbloses Derivat liefert; letzteres müsse darum nicht eine wesentlich andere Constitution besitzen. — Armstrong[1]) hält dem gegenüber an seinen Anschauungen fest und hat denselben noch eine weitere Ausdehnung gegeben. So discutirt er für Azobenzol und Alizarin die Formeln



Azobenzol Alizarin

O. Hinsberg hat in einem vor der Genfer chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage auf den chromophoren Charakter der Sulfongruppe hingewiesen[2]). Beispielsweise löst sich das Dioxydiphenylsulfon, $C_6H_5.SO_2.C_6H_3(OH)_2$ in Alkali mit gelber Farbe. Körper dieser Art würden sich hiernach den einfachen Oxyketonfarbstoffen anschliefsen, wie das sog. Alizaringelb A oder Trioxydiphenylketon, $C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)_3$ [3]).

Nitro- und Nitrosofarbstoffe.

Durch Nitriren der 1-Naphtylamin-6- und 7-Sulfosäuren erhält man nach einem Patente von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[4]) gelbe Farbstoffe, welche dem aus der β-Naphtylamin-α-Sulfosäure entstehenden[5]) an Intensität und Reinheit überlegen sind. — Mit salpetriger Säure geben dieselben Diazoverbindungen, welche mit Phenolen in normaler Weise reagiren.

Das Nitroso-β-Naphtol kann nach Dahl u. Co.[6]) in Form einer sehr leicht löslichen Bisulfitverbindung mit Metallacetaten gemischt als Druckfarbe auf Geweben verwendet werden.

---

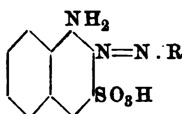
[1]) Proc. Chem. Soc. 1892, 143, 189, 194; 1893, 52, 55, 63, 206; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), Ref. 21; Chem. Centralbl. 1894, I, 5. — [2]) Chem.-Ztg. 19, 38. — [3]) Jahrb. 1 (1891), 486. — [4]) D. R.-P. 73502 v. 5. März 1892. — [5]) Jahrb. 1 (1891), 413. — [6]) D. R.-P. 78440 v. 6. Juni 1894.

Durch Dämpfen werden die entsprechenden Lacke erzeugt: mit Chrom braun, mit Eisen grün, mit Nickel gelb, mit Kobalt orange.

Die von O. Fischer und E. Hepp dargestellte, im Vorjahre besprochene p-Dinitrosostilbendisulfosäure[1]) wird seit Juli 1892 von der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. unter dem Namen Directgelb G in den Handel gebracht[2]). Es ist ein directer Farbstoff für thierische und pflanzliche Fasern. Durch Oxydation und Reduction sollen daraus andere Marken erhalten werden.

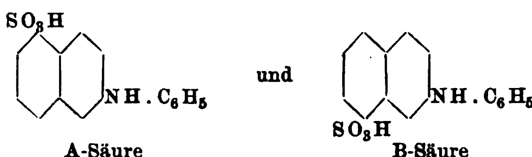
Azofarbstoffe.

E. Nölting und H. Fulda[3]) untersuchten die Farbstoffe, welche durch Combination von Diazoverbindungen mit der 1, 3-Naphtylaminsulfosäure erhalten werden, und stellten die überraschende Thatsache fest, dafs in diesem Falle der Eingriff trotz unbesetzter p-Stellung in der o-Stellung erfolgt:



Diese Erfahrung zeigt in noch höherem Grade als bisher die Leichtigkeit, mit welcher in der Naphtalinreihe, im Gegensatze zur Benzolreihe, die o-Stellung durch den Diazorest besetzt wird.

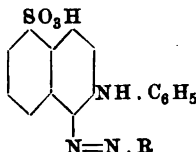
R. Lesser[4]) studirte auf Veranlassung von O. N. Witt das Verhalten der beiden isomeren Phenyl-β-Naphtylaminsulfosäuren:

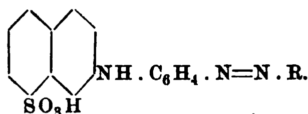


auf ihr Verhalten gegen Diazobenzolverbindungen. Es ergab sich dabei das unerwartete Resultat, dafs die A-Säure in normaler Weise 1, 2-Azofarbstoffe bildet, bei der B-Säure aber der Diazorest in den Benzolkern eintritt:

---

[1]) Jahrb. 3 (1893), 439. — [2]) Mittheil. d. technol. Gewerbemuseums Wien 4, 247. — [3]) Soc. ind. de Mulhouse, 14. Febr. 1894; Chem.-Ztg. 18, 366. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2363.





Diese Erfahrung ist in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dafs die in ihrer Constitution der obigen B-Säure entsprechende Croceïnsulfosäure, $C_{10}H_6 . \overset{8}{SO_3}H . \overset{2}{O}H$ mit Diazokörpern nur träge reagirt, während die gleichfalls analoge Amidosäure, $C_{10}H_6 . \overset{8}{SO_3}H . \overset{2}{N}H_2$ überhaupt keine Azofarbstoffe, sondern nur Diazoamidokörper liefert.

Die durch Einwirkung aromatischer Sulfochloride auf α- und β-Naphtylamin entstehenden naphtylirten Sulfamide sind von O. N. Witt und G. Schmitt eingehend untersucht worden[1]). Ihre Darstellung entspricht der Gleichung



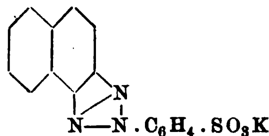
$$C_{10}H_7 . NH_2 + ClSO_2 . C_6H_5 = HCl + C_{10}H_7 . NH . SO_2 . C_6H_5.$$

Diese Körper zeigen in ihrem Verhalten eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den Naphtolen; sie sind in ätzenden Alkalien leicht, in Ammoniak und kohlensauren Alkalien wenig löslich, und sie verbinden sich wie die Naphtole mit Diazokörpern zu wahren Azofarbstoffen, z. B.:



$$C_6H_5 . N=N . C_{10}H_6 . NH . SO_2 . C_7H_7.$$

Die durch diese Formel ausgedrückte, vom α-Naphtylamin derivirende Verbindung ist ein rothgelber, in Alkali löslicher Farbstoff; die entsprechende β-Verbindung ist granatroth und in Alkali unlöslich. In ihrem Verhalten stellen sich also diese Körper durchaus den Naphtolazofarbstoffen an die Seite, da ja die nichtsulfurirten Azoderivate des α-Naphtols gleichfalls in Alkali löslich, diejenigen des β-Naphtols dagegen in Alkali unlöslich sind. — Diazosulfanilsäure wirkt auf den α-Körper in entsprechender Weise ein; die β-Verbindung liefert mit Diazosulfanilsäure einen analogen Farbstoff; daneben entsteht aber eine farblose Verbindung, welche sich als das Kaliumsalz einer Phenylazimidonaphtalinsulfosäure erwies:

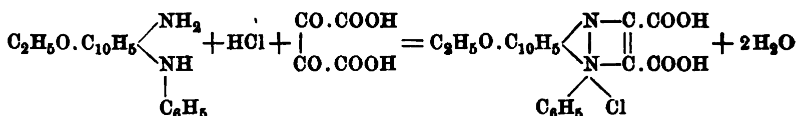


---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2370.

Dieselbe ist durch einen Oxydationsproceſs unter Abspaltung der $SO_2 . C_7H_7$-Gruppe entstanden. — Durch Entfernung der Sulfogruppe geht dieselbe in das von Zincke entdeckte Phenyl-azimidonaphtalin, $C_{10}H_6\langle N_2 \rangle N . C_6H_5$, über (welches beiläufig in zwei isomeren Formen, einer symmetrischen und einer unsymmetrischen, existirt).

Die Untersuchungen über die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe, über welche bereits mehrfach berichtet wurde[1]), sind von O. N. Witt in Gemeinschaft mit H. v. Helmolt und A. Buntrock einerseits[2]), von P. Jacobson und P. Piepenbrinck andererseits[3]) fortgesetzt und erweitert worden. Dabei wurden im Ganzen den früheren ähnliche Ergebnisse erhalten. Aus der Arbeit von Witt sei hier das Folgende hervorgehoben. Bei der Reduction des Benzolazo-α-Naphtoläthers, $C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_6 . OC_2H_5$ war früher ein phenylirtes Aethoxy-Naphtylendiamin erhalten worden, welches sich durch seine Reactionen als o-Diamin charakterisirte, und mit Benzil ein Chinoxalin, das Aethoxyl-Phenylnaphtostilbazoniumchlorid lieferte. Die Base läſst sich auch mit Dioxyweinsäure, die ja auch ein 1, 2-Diketon ist, condensiren, und giebt so ein entsprechendes Product, welches als Phenyl-Aethoxynaphto-Tartrazoniumchlorid bezeichnet worden ist. Seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



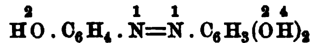
Der Körper ist in Form eines Platindoppelsalzes in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, mit gelber Farbe und prachtvoll grüner Fluorescenz; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. — In ganz entsprechender Weise wurde auch eine homologe Verbindung erhalten. — Diese Tartrazoniumbasen spalten leicht Wasser zwischen den beiden Carboxylgruppen ab, und gehen so in Anhydride über; der Uebergang ist bei der Tolylverbindung durch einen Farbenumschlag von Roth in Gelb gekennzeichnet.

E. Erdmann und O. Borgmann[4]) machten die sehr bemerkenswerthe Beobachtung, daſs gewisse Azofarbstoffe, welche eine Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Azogruppe enthalten,

---

[1]) Jahrb. 2 (1892), 432 ff., 482; 3 (1893), 443 ff. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2351, 2358. — [3]) Ibid., S. 2700. — [4]) D. R.-P. 78409 v. 21. Oct. 1893.

metallische Beizen anfärben. Man kann diese Körper erhalten, indem man o-Amidophenol bezw. seine Sulfon- oder Carbonsäuren diazotirt und mit geeigneten Componenten kuppelt. So entsteht aus o-Amidophenol und Resorcin ein Körper von der muthmafslichen Formel:



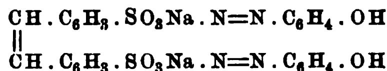
$$\overset{2}{HO} . C_6H_4 . \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} . C_6H_3(\overset{2\,4}{OH})_2$$

welcher chromirte Wolle bordeaux färbt; der Körper aus Schäffer-scher Naphtolsulfosäure färbt unter entsprechenden Umständen braunviolett, die Verbindung aus o-Amidophenolsulfosäure und (1, 8)-Amidonaphtolsulfosäure dunkelblau. — Das Verfahren soll zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Wollen- und Seidenfaser dienen.

Eine Metaazoverbindung, das m-Phenolazo-α-Naphtylamin, $C_6H_4 . \overset{3}{O}H . \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} . C_{10}H_6 . \overset{4}{N}H_2$, erhielten R. Meldola und F. B. Burls [1]) durch Diazotirung von m-Amidophenol und Combination mit α-Naphtylamin. Sie bildet gelbrothe Nadeln, welche mit Alkalien orangefarbene Lösungen, mit Säuren violette Färbungen geben. Die Verfasser beabsichtigen eine Anzahl analoger Verbindungen darzustellen, um das Verhalten dieser noch wenig bekannten Körperklasse zu studiren.

Das Verhalten gewisser symmetrisch constituirter Dioxydisazokörper bei der Alkylirung ist von R. Meyer und J. Schäfer [2]) studirt worden.

Werden Verbindungen dieser Art mit Alkylhalogeniden und Alkali in der üblichen Weise behandelt, so entstehen Aether, welche sich vor den nicht alkylirten Farbstoffen durch eine gröfsere Alkalibeständigkeit auszeichnen. Schon seit längerer Zeit wird aus Diamidostilbendisulfosäure einerseits und Phenol andererseits ein als Brillantgelb bezeichneter substantiver Baumwollfarbstoff



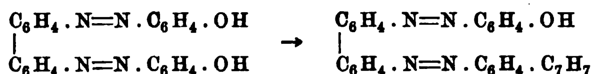
$$\begin{array}{l} CH . C_6H_3 . SO_3Na . N{=}N . C_6H_4 . OH \\ \| \\ CH . C_6H_3 . SO_3Na . N{=}N . C_6H_4 . OH \end{array}$$

dargestellt [3]). Durch Aethylirung erhält man aus ihm das Chrysophenin [4]). Dieser Körper galt als der neutrale Aether des Brillantgelb. Da auch er ein substantiver Baumwollfarbstoff ist, so würde er nach dieser Auffassung eine Ausnahme von der sonst allgemeinen Erfahrung machen, dafs die Verwandtschaft eines Farbstoffes zur Textilfaser an die Anwesenheit von Hydroxyl- oder

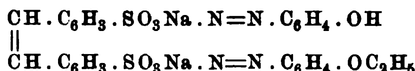
---

[1]) Proc. Chem. Soc. 1893, 126; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, Ref. 595. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3355; s. auch Kap. Technologie der Spinnfasern. — [3]) A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. 38735 v. 29. Januar 1886. — [4]) Id., D. R.-P. 42466 v. 15. November 1886.

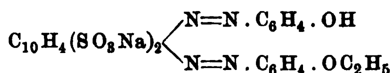
Amidgruppen geknüpft ist. Es hat sich nun die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, daſs die fraglichen Verbindungen nicht neutrale, sondern saure Aether sind, daſs also nur eine der beiden OH-Gruppen von der Alkylirung betroffen wird. Aus Benzidin und Phenol entsteht ein Diphenyldisazophenol; durch Behandlung mit Benzylchlorid und Alkali giebt es eine Monobenzylverbindung:



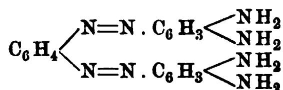
Ebenso erwies sich das Chrysophenin als einfach äthylirtes Brillantgelb:



Ein ähnlicher Farbstoff ist das Diamingoldgelb. Dasselbe wird durch Combination von Diamidonaphatalindisulfosäure mit Phenol und darauf folgende Alkylirung erhalten [1]). Auch das Diamingoldgelb erwies sich als eine Monoäthylverbindung:



Das Phenylenbraun (Vesuvin, Manchesterbraun, Bismarckbraun etc.) galt seit der Untersuchung dieses Farbstoffes durch H. Caro und P. Grieſs [2]) der Hauptsache nach als salzsaures Salz des Triamidoazobenzols, $H_2N . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_3(NH_2)_2$. Gestützt auf die quantitativen Verhältnisse, welche bei der Darstellung des Farbstoffes die günstigsten Resultate liefern, hat Gust. Schultz [3]) dem gegenüber die Base des Phenylenbrauns als Disazokörper formulirt:

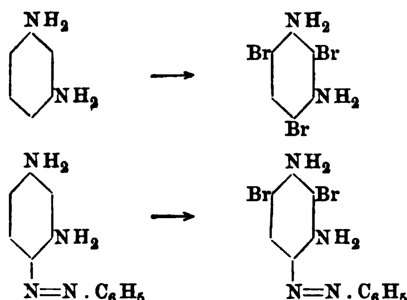


Die Bildung eines solchen Körpers durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf ein Salz des m-Phenylendiamins muſste in der Weise vor sich gehen, daſs die beiden Amidgruppen eines Moleküls m-Phenylendiamin diazotirt werden, und dann in je ein zweites und drittes Molekül des Diamins eingreifen. W. Vaubel [4]) leitet aus Versuchen über das Verhalten der Base gegen nascirendes Brom ein Argument zu Gunsten der Disazoformel her. Nach

---

[1]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 61174 v. 28. August 1890; Jahrb. 2 (1892), 441. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 278. — [3]) Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., 2, 193. — [4]) Chem.-Ztg. 18 (1894), 1501.

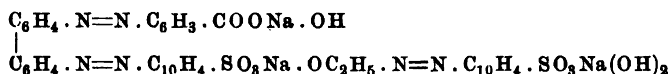
den Erfahrungen des Verfassers tritt das Brom bei der Einwirkung auf aromatische Amine und Phenole zu der Amid- oder Hydroxylgruppe stets in o- bezw. p-Stellung, nicht aber in die m-Stelle[1]). Dem entsprechend nimmt m-Phenylendiamin drei Atome Brom auf, das Chrysoïdin aber nur zwei:



Verfasser folgert nun weiter, dafs die einfache Formel des Phenylenbraun die Aufnahme von fünf Atomen Brom, die Disazoformel dagegen eine solche von vier Atomen erwarten läfst, und entscheidet sich auf Grund seiner Versuche zu Gunsten der letzteren.

Dieselbe Frage ist auf analytischem Wege von L. Gattermann und Küchle[2]) bearbeitet worden; sie fanden, dafs sowohl der einfache wie der Disazokörper existiren; die neueren Handelsmarken enthalten nur wenig von dem ersteren. Dieser zieht nur auf tannirter Baumwolle, während der Disazofarbstoff auch ungebeizte Baumwolle kräftig anfärbt.

P. Heermann[3]) erhielt bei Gelegenheit von Studien über die Sulfonirung des α- und β-Naphtoläthyläthers eine als Amidonaphtetolsulfosäure bezeichnete Verbindung $C_{10}H_5 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{O}C_2H_5 . S\overset{6}{O}_3H$, welche mit gewissen Componenten grüne, substantive, zugleich aber auch Chrombeizen anfärbende Farbstoffe liefert; so mit Benzidin, Salicylsäure und verschiedenen Dioxynaphtalinsulfosäuren:



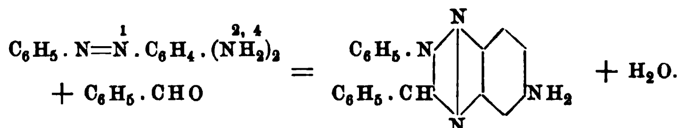
$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_6H_3 . COONa . OH \\ | \\ C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3Na . OC_2H_5 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3Na(OH)_2 \end{array}$$

Nach einer Mittheilung von C. Duisberg[4]) ist diese Erfahrung auch von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld gemacht worden.

---

[1]) Jahrb. 3 (1893), 161, 430. — [2]) Privatmittheilung. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 130. — [4]) Ibid. 49, 320.

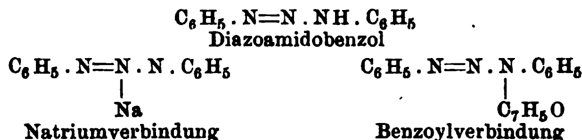
Die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[1]) erhielt durch Einwirkung von Aldehyden auf Chrysoïdine eigenthümliche farblose Basen von grofser Beständigkeit, so aus Benzaldehyd und gewöhnlichem Chrysoïdin:



Diese Amidotriazine lassen sich sulfuriren, weiter diazotiren und kuppeln. Ob ihre Darstellung eine technische Bedeutung besitzt, steht dahin.

Fr. Obermayer[2]) weist auf die Thatsache hin, dafs die eiweifsartigen Bestandtheile der thierischen Gewebsfasern durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen übergeführt werden, welche sich mit Phenolen zu Azofarbstoffen vereinigen. Er gründet darauf ein Verfahren, die thierischen Fasern unter Erzeugung von Azokörpern zu färben.

Zur Kenntnifs der Diazoamidokörper haben W. Beckh und J. Tafel[3]) einen interessanten Beitrag geliefert, indem sie fanden, dafs der Imidwasserstoff derselben durch Natrium, und dann weiter durch Säureradicale ersetzt werden kann:



Letzterer Körper entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung.

Unter den wieder sehr zahlreichen Azopatenten beziehen sich auch diesmal die meisten auf die Darstellung von Polyazokörpern. Von neuen Monoazofarbstoffen seien hier die folgenden erwähnt.

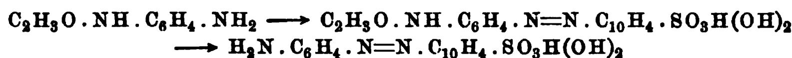
Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf m-Phenylendiamin erhielt die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[4]) eine m-Phenylendiamindisulfosäure, $C_6H_2(SO_3H)_2(NH_2)_2$, und mittelst derselben durch Vereinigung mit Diazoverbindungen Farbstoffe, welche dem Echtgelb nahe stehen, aber eine geringere Empfindlichkeit gegen Säuren zeigen als dieses. Die Combinationen sind als zweifach sulfurirte Chry-

---

[1]) D. R.-P. 76491 v. 17. October 1893; 78006 v. 21. Febr. 1894. — [2]) D. R.-P. 73093 v. 12. Aug. 1892. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2315. — [4]) D. R.-P. 73369 v. 9. Juli 1893.

soïdine zu betrachten, z. B. der Körper aus Diazobenzol: $C_6H_5 . N{=}N . C_6H(SO_3H)_2(NH_2)_2$. Ueber Disazoderivate derselben Säure s. u.

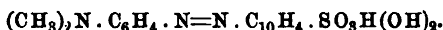
Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]) haben die einfachen Amidoazofarbstoffe aus p-Amidodiazokörpern einerseits und Peridioxynaphtalinsulfosäuren andererseits in benzylirte Azokörper übergeführt. Beispielsweise kann man Acetyl-p-Phenylendiamin diazotiren, mit der 1, 8-Dioxynaphtalin-4-Sulfosäure S combiniren, dann die Acetylgruppe abspalten:



$$C_2H_3O . NH . C_6H_4 . NH_2 \longrightarrow C_2H_3O . NH . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3H(OH)_2 \longrightarrow H_2N . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3H(OH)_2$$

und schliefslich benzyliren. Letzteres geschieht durch Behandeln mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Alkali. Man kann auch vom p-Nitranilin, $C_6H_4 . NO_2 . NH_2$, ausgehen, dieses diazotiren, kuppeln, dann amidiren und zuletzt wie oben benzyliren. Während die nicht benzylirten Farbstoffe mehr oder weniger rothviolette Töne geben, liefern die benzylirten Producte auf Wolle in saurer Lösung rein blaue Färbungen.

Rein blaue Monoazofarbstoffe erhielt ferner dieselbe Firma durch Vereinigung unsymmetrisch alkylirter p-Diamine mit 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäure S [2]), z. B.:



$$(CH_3)_2N . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3H(OH)_2.$$

Die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin [3]) benutzt das 1-Amido-2-Naphtol zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche in Folge der Anwesenheit einer in o-Stellung befindlichen NH_2- und OH-Gruppe Metallbeizen färben. Der Farbstoff mit Sulfanilsäure, $H_2\overset{4}{S}O_4 . C_6H_4 . \overset{1}{N}{=}N . C_{10}H_5 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{O}H$ färbt Wolle in saurem Bade gelbroth; durch nachträgliches Behandeln mit Chromsalzen erhält man eine tief schwarzviolette Färbung, welche übrigens auch entsteht, wenn vorher gechromte Wolle benutzt wird.

Das p-Nitrobenzolazo-β-Naphtol, $C_6H_4 . NO_2 . N{=}N . C_{10}H_6 . OH$, über dessen Erzeugung auf der Baumwollfaser im vergangenen Jahre berichtet wurde [4]), wird jetzt, ebenso wie die entsprechende m-Nitroverbindung von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. in Substanz erzeugt und unter dem Namen Aetzlack R bezw. RR als Zinnoberersatz für den Zeugdruck, besonders den Aetzdruck auf Indigogrund empfohlen [5]). Auch eine Reihe substantiver Azofarbstoffe, wie

---

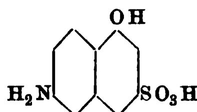
[1]) D. R.-P. 74699 v. 5. Mai 1893. — [2]) D. R.-P. 77169 v. 25. Aug. 1891. — [3]) D. R.-P. 77256 v. 19. Juli 1893. — [4]) Jahrb. 3 (1893), 526. — [5]) H. Erdmann, Chem. Ind. 17, 38.

Chrysophenin, Congoorange etc. besitzen genügende Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel, um zum Buntätzen von Indigo, unter Verwendung von Ferricyankalium als Oxydationsmittel zu dienen [1]).

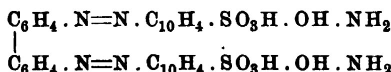
Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld stellten eine ganze Reihe von Disazokörpern mittelst der Dioxynaphtalinsulfosäure S, $C_{10}H_5 . \overset{4}{SO_3H}(\overset{1,8}{OH})_2$ und der Dioxynaphtalindisulfosäure S, $C_{10}H_4 . (\overset{2,4}{SO_3H})_2(\overset{1,8}{OH})_2$ dar, welche sowohl als einfache Wollfarbstoffe als auf chromgebeizter Wolle verwendet werden können [2]). Die Eigenschaft, mit Metallsalzen Lacke zu bilden, verdanken sie selbstverständlich der Peristellung der beiden Hydroxylgruppen. Mit den üblichen Componenten werden rothe, violette bis blaue Farbstoffe erhalten; besonders wird die Bildung blauer Producte mittelst der Amidonaphtoxylessigsäure, $H_2N . C_{10}H_6 . O . CH_2 . COOH$ [3]) hervorgehoben.

Auch die Darstellung zahlreicher neuer Combinationen mittelst der sogenannten Chromotropsäure, $C_{10}H_4(\overset{3,6}{SO_3H})_2(\overset{1,8}{OH})_2$ [4]) fällt in dasselbe Gebiet der beizenfärbenden Azokörper [5]).

Die 6-Amido-1-Naphtol-3-Sulfosäure



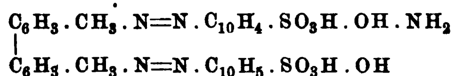
benutzt die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. zur Darstellung von Disazokörpern, welche sie unter dem Namen Oxaminfarben in den Handel bringt [6]). Durch Combination mit Benzidin entsteht das Oxaminviolett:



Es färbt Baumwolle direct an; sein Hauptwerth beruht aber in der Fähigkeit, sich auf der Faser nochmals diazotiren und kuppeln zu lassen; so entstehen mit Aethyl-β-Naphtylamin, β-Naphtol, α-Naphtol, m-Phenylendiamin dunkelblaue bis schwarzbraune Färbungen. — Oxaminblau 3 R ist das Combinationsproduct von

[1]) H. Erdmann, Chem. Ind. 17, 552. — [2]) D. R.-P. 73551 v. 6. Dec. 1890; 75356 v. 11. Oct. 1891; 75357 v. 11. Oct. 1891. — [3]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. 58614 v. 12. Juli 1890. — [4]) Jahrb. 1 (1891), 430; 3 (1893), 431, 449. — [5]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 75738 v. 28. Dec. 1890. — [6]) H. Erdmann, Chem. Ind. 17, 552.

Tolidin mit 1 Mol. derselben Amidonaphtolsulfosäure und 1 Mol. 1-Naphtol-4-Sulfosäure:



Da es nur noch eine diazotirbare Amidogruppe enthält, so hat das Diazotiren auf der Faser für diesen Farbstoff nur geringere Bedeutung; derselbe wird daher nur für directe Färbung empfohlen. Vor dem Azoblau zeichnet sich das Oxaminblau 3 R durch erheblich gröfsere Alkaliechtheit aus.

Isomere der Oxaminfarben, welche zum Theil durch Combination von Benzidin bezw. Tolidin mit 8-Amido-1-Naphtol-5-Sulfosäure:



entstehen, scheinen in den als Chicagoblau bezeichneten Farbstoffen der Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin vorzuliegen [1]). Sie eignen sich für thierische und pflanzliche Fasern. Besonders hervorgehoben wird die Marke 6 B, welche auf Wolle ein ganz walk- und schwefelechtes Blau liefert; die Ausfärbungen auf Baumwolle können durch Kupfervitriol nach Grün hin nuancirt werden, wobei sie gleichzeitig an Lichtechtheit gewinnen.

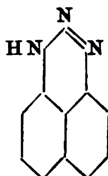
Unter den Polyazokörpern, deren Darstellung die neueren Patente beschreiben, schliefst sich eine Anzahl an frühere Patente an. Dahin gehören z. B. Producte, welche die Amidonaphtoldisulfosäure H, $C_{10}H_4(\overset{3\ 6}{SO_3H})_2.\overset{1}{OH}.\overset{8}{NH_2}$ [2]) in Mittelstellung enthalten [3]). Die Farbstoffe werden besonders zum Färben von halbwollenen Geweben empfohlen (s. w. u.).

Die oben als Componente einfacher Azokörper erwähnte Dioxynaphtalinsulfosäure S, $C_{10}H_5.\overset{4}{SO_3H}.(\overset{1,8}{OH})_2$ wurde von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [4]) zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe benutzt, und verhält sich hierbei der Chromotropsäure analog. Beim Färben der Wolle in saurem Bade bewirkt ein Zusatz von Alkalichromat die Entstehung eines besonders tiefen Schwarz. (Lackbildung in Folge der Peristellung.)

---

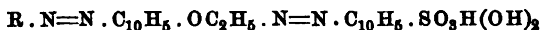
[1]) H. Erdmann, a. a. O. — [2]) D. R.-P. 71487; Jahrb. 3 (1893), 451. — [3]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 75762 v. 4. April 1891. — [4]) D. R.-P. 73170 v. 10. Febr. 1891.

Durch Combination von 1 bezw. 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1, 8-Diamidonaphtalindisulfosäure haben L. Cassella u. Co. vor einigen Jahren violette bis blauschwarze Azofarbstoffe erhalten, welche sich auf chromgebeizter Wolle fixiren lassen[1]). Diese Körper werden nach einem neueren Patente derselben Firma[2]) durch salpetrige Säure in neue Farbstoffe übergeführt, welche den 1, 8-Azimidonaphtalinrest:



enthalten. Aehnliche Farbstoffe entstehen, wenn man statt p-Nitranilin die isomeren Nitraniline oder Nitrotoluidine oder Amidoazobenzol verwendet. Die Färbungen wechseln zwischen Fuchsin-, bezw. Blauroth und Rothviolett.

Grüne bis grünblaue Disazofarbstoffe erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) durch Combination von Diazokörpern mit 1-Amido-2-Naphtoläther, wodurch Verbindungen vom Typus $R.N=N.C_{10}H_5.\overset{2}{O}C_2H_5.\overset{1}{N}H_2$ entstehen, Diazotiren derselben und Vereinigung mit den oben mehrfach erwähnten Dioxynaphtalinmono- bezw. Disulfosäuren S. Die resultirenden Disazokörper



$$R.N=N.C_{10}H_5.OC_2H_5.N=N.C_{10}H_5.SO_3H(OH)_2$$

bezw.



$$R.N=N.C_{10}H_5.OC_2H_5.N=N.C_{10}H_4(SO_3H)_2(OH)_2$$

übertreffen die grünen Rosanilinfarbstoffe an Lichtechtheit; in stärkeren Ausfärbungen geben sie blaustichig grüne bis tief grünschwarze Töne. Wegen der Peristellung der beiden OH-Gruppen können sie auch zum Färben gebeizter, z. B. chromirter Wolle dienen, wodurch im Allgemeinen noch grünere Töne erhalten werden.

Dieselbe Firma[4]) stellte durch Combination von Diazoverbindungen aromatischer Amidocarbonsäuren mit Amidokresoläthern beizenfärbende Monoazokörper dar, z. B. mittelst Amidosalicylsäure:



$$C_6H_3.OH\cdot COOH.N=N.C_6H_2.CH_3.NH_2.OR.$$

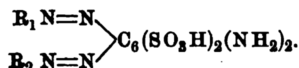
Sie liefern auf chromirter Wolle, sowie beim Drucken auf Baum-

---

1) D. R.-P. 63507 v. 27. März 1891. — 2) D. R.-P. 77425 v. 25. Nov. 1893. — 3) D. R.-P. 75551 v. 29. Juli 1890. — 4) D. R.-P. 78493 v. 17. Sept. 1892.

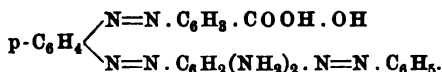
wolle mittelst Chrom vorwiegend gelbe, gelbrothe, bordeauxrothe bis braune Töne.

Die Seite 508 erwähnte m-Phenylendiamindisulfosäure giebt nicht nur die oben besprochenen Monoazofarbstoffe, sondern sie kann sich nach einem neueren Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) auch mit 2 Mol. Diazoverbindung, die unter sich gleich oder verschieden sein können, combiniren:



So erhält man mit Anilin und seinen Homologen, den Naphtylaminen und deren Sulfosäuren, orangegelbe bis braune Disazofarbstoffe.

Substantive braune Baumwollfarbstoffe erhielt ferner die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[2]) durch Combination von p-Amidobenzolazosalicylsäure, $H_2N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH$[3]), mit Chrysoidinen, Chrysoidinsulfosäuren oder Vesuvin, z. B.:



Das Vesuvin und verwandte Farbstoffe benutzt auch die Gesellschaft für chem. Ind. in Basel[4]) zum Ausgangspunkte für die Darstellung complicirterer Producte durch Vereinigung mit m- und p-Diazobenzoësäure. Wenn das Vesuvin schon ein Disazokörper ist (s. oben S. 506), so enthalten dessen weitere Combinationen mindestens drei, vielleicht noch mehr Azogruppen. Die Körper bilden leichtlösliche Natriumsalze, welche ungebeizte Baumwolle braun färben und sich überdies noch auf der Faser diazotiren und mit Aminen und Phenolen weiter combiniren lassen. Wie viele Azogruppen schliefslich in dem Molekül eines solchen auf der Faser erzeugten Farbstoffes vereinigt sind, läfst sich zunächst nicht angeben.

Braune bis braunschwarze, walkechte Wollfarbstoffe, welche ebenfalls Chrysoidincomplexe enthalten, stellen die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[5]) dar, indem sie Diazoderivate aromatischer Amidooxycarbonsäuren mit m-Diaminen kuppeln und auf 1 Mol. des so erhaltenen Productes 1 Mol. einer Diazoverbindung aus Aminen, Amidoazoverbindungen etc.

---

[1]) D. R.-P. 76118 v. 10. Oct. 1893. — [2]) D. R.-P. 76816 v. 27. Oct. 1892. — [3]) R. Meldola, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18 (1885), Ref. 627. — [4]) D. R.-P. 76127 v. 29. Dec. 1891. — [5]) D. R.-P. 75293 v. 23. Dec. 1892.

einwirken lassen. Aus p-Amidosalicylsäure und m-Phenylendiamin erhält man zunächst den Körper:



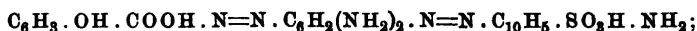
$$C_6H_3 . OH . COOH . N{=}N . C_6H_3(NH_2)_2$$

und hieraus weiter durch Combination mit einem Diazokörper Farbstoffe vom Typus:



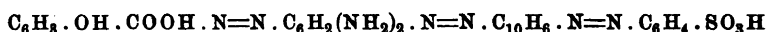
$$C_6H_3 . OH . COOH . N{=}N . C_6H_2(NH_2)_2 . N{=}N . R.$$

Ist z. B. die letztere Componente die Diazoverbindung der Naphtionsäure, so resultirt der rothbraune Farbstoff:



$$C_6H_3 . OH . COOH . N{=}N . C_6H_2(NH_2)_2 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3H . NH_2;$$

ein braunschwarzer Trisazofarbstoff wird mittelst der Diazoverbindung der α-Amidonaphtalinazobenzolsulfosäure, $C_6H_4 . SO_3H . N{=}N . C_{10}H_6 . NH_2$ erhalten:

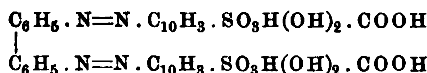


$$C_6H_3 . OH . COOH . N{=}N . C_6H_2(NH_2)_2 . N{=}N . C_{10}H_6 . N{=}N . C_6H_4 . SO_3H$$

und so fort.

Die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[1]) benutzt die im vorjährigen Berichte[2]) besprochene β-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6 . \overset{2}{O}H . \overset{3}{C}OOH$, neben γ-Amidonaphtolmonosulfosäure, $C_{10}H_5 . \overset{8}{S}O_3H . \overset{6}{N}H_2 . \overset{2}{O}H$, zur Darstellung gemischter Disazokörper, welche ungebeizte Baumwolle tief indigblau bis violettschwarz färben.

Die Dioxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_4 . \overset{7}{S}O_3H(\overset{8,\,5}{O}H)_2 . \overset{2}{C}OOH$[3]), giebt nach einem Patente der Gesellsch. f. chem. Ind. in Basel[4]) durch Combination mit Tetrazoverbindungen violette bis blauschwarze Baumwollfarbstoffe von grofser Intensität. Ihre Ausfärbungen auf der ungebeizten Baumwollfaser lassen sich durch nachträgliche Behandlung mit Eisen-, Kupfer- oder Chromsalzen bis zum tiefen Schwarz steigern, z. B.:

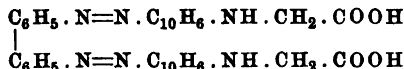


$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_3 . SO_3H(OH)_2 . COOH \\ | \\ C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_3 . SO_3H(OH)_2 . COOH \end{array}$$

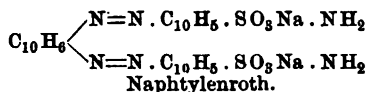
Kinzelberger u. Co. in Prag[5]) haben gefunden, dafs die Naphtylglycine, $C_{10}H_7 . NH . CH_2 . COOH$, sich wie Naphtolsulfosäuren mit Tetrazoverbindungen zu Disazofarbstoffen vereinigen lassen. Diese zeichnen sich durch Leichtlöslichkeit aus, ohne Sulfogruppen zu enthalten, sie zeigen eine bedeutende Färbkraft und sind zugleich alkaliecht, z. B.:

---

[1]) D. R.-P. 72286 v. 26. Aug. 1892. — [2]) Jahrb. 3 (1893), 432 f. — [3]) D. R.-P. 67000 v. 1. März 1892; Jahrb. 3 (1893), 432. — [4]) D. R.-P. 75258 v. 19. März 1892. — [5]) D. R.-P. 74775 v. 8. Dec. 1891.

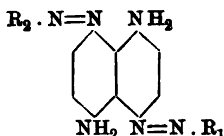


Das in der Farbenindustrie längst eingebürgerte 1, 5-Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$ wurde bisher zur Darstellung einer Tetrazoverbindung und Combination mit Phenolen und Aminen benutzt, z. B.:



Naphtylenroth.

Die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [1]) hat seine Verwendung neuerdings umgekehrt, insofern sie es mit 2 Mol. einer Diazoverbindung, oder auch mit zwei verschiedenen Diazomolekülen vereinigte. Da im 1, 5-Naphtylendiamin zwei Amidogruppen mit freier p-Stellung vorhanden sind, so dürfte die Constitution der neuen Farbstoffe wohl ziemlich sicher der Formel



entsprechen. Dieselben geben auf Wolle blaue bis schwarze Töne von hervorragender Walkechtheit.

Das im D. R.-P. 68 237 erwähnte Triamidobenzanilid, $C_6H_3(NH_2)_2.NH.CO.C_6H_4.NH_2$ [2]), läfst sich nach Mittheilung der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[3]) durch salpetrige Säure glatt in eine Hexazoverbindung überführen, welche sich mit α-Naphtylamin und dessen Sulfosäuren zu Amidoazokörpern vereinigt. Diese können weiter diazotirt und dann mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren gekuppelt werden. Hierdurch entstehen violette bis schwarzgrüne saure Wollfarbstoffe, welche schon bei 2 bis 3 Proc. ein tiefes Schwarz liefern. Diese bedeutende Farbstärke ist offenbar durch die erhebliche Anzahl von Azogruppen — es können möglicherweise sechs in einem Molekül vorhanden sein — bedingt.

Ausführliche Mittheilungen über neuere Farbstoffe machte, wie auch in früheren Jahren, H. v. Perger[4]). Dem die Azofarbstoffe behandelnden Abschnitte seien hier die folgenden Daten entnommen.

---

[1]) D. R.-P. 75743 v. 3. Juni 1893. — [2]) Jahrb. 3 (1893), 447. — [3]) D. R.-P. 77804 v. 14. April 1893. — [4]) Mittheil. des Technol. Gewerbemus. Wien 4 (1894), 221.

Unter dem Namen **Phenoflavin** brachte K. **Oehler** in Offenbach einen rein gelben Säurefarbstoff für Wolle in den Handel, welcher entsteht, wenn 1 Mol. Metanilsäure diazotirt und mit 1 Mol. m-Amidophenolsulfosäure, $C_6H_3.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{O}H.\overset{4}{S}O_3H$, combinirt wird; seine Constitution dürfte hiernach der Formel $C_6H_4.\overset{3}{S}O_3H.\overset{1}{N}{=}N.C_6H_2.\overset{4}{S}O_3H.\overset{3}{O}H.\overset{1}{N}H_2$ entsprechen.

Zu den in dem D. R.-P. 70678[1]) von L. **Cassella** u. Co. in Frankfurt a. M. beschriebenen Farbstoffen aus Dialkyl-p-Amidobenzylaminen gehört das **Neu-Phosphin G**. Es wird erhalten durch Diazotiren von p-Amidobenzyldimethylamin und Combiniren mit Resorcin:



$$(CH_3)_2N.CH_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3(OH)_2.$$

Ferner das **Tanninorange R**, über welches in der Soc. industr. de Mulhouse berichtet wurde[2]). Es ist die entsprechende Combination mit β-Naphtol:

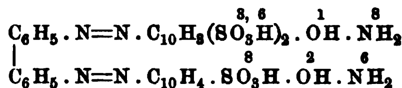


$$(CH_3)_2N.CH_2.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_6.OH.$$

Beide gehören zu der geringen Zahl basischer Azofarbstoffe, welche sich auf Baumwolle mit Tannin fixiren lassen; sie zeigen besonders eine recht befriedigende Säureechtheit.

Unter den in den Patenten 65651 und 66351[3]) beschriebenen, mittelst der **Amidonaphtoldisulfosäure H**, $C_{10}H_4(\overset{3,6}{S}O_3H)_2.\overset{1}{O}H.\overset{8}{N}H_2$ dargestellten Farbstoffen derselben Firma werden aufgeführt:

Diaminschwarz BH, eine Combination von Benzidin mit der genannten H-Säure und γ-Amidonaphtolsulfosäure:



$$\begin{array}{l} C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_3(\overset{3,6}{S}O_3H)_2.\overset{1}{O}H.\overset{8}{N}H_2 \\ | \\ C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_4.\overset{8}{S}O_3H.\overset{2}{O}H.\overset{6}{N}H_2 \end{array}$$

Die mit diesem Producte direct erhaltenen Färbungen lassen an Echtheit zu wünschen übrig, werden aber durch nachträgliches Diazotiren und weitere Combination mit β-Naphtol und dergl. sehr verbessert.

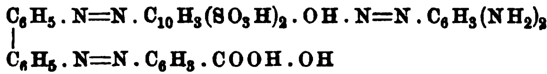
Diaminschwarz H-W ist ein ähnlicher Farbstoff, dessen nähere Zusammensetzung aus den gemachten Angaben aber nicht mit Sicherheit hervorgeht.

Diaminbronze G entsteht durch Combination von Benzidin mit H-Säure einerseits und Salicylsäure andererseits, welche

---

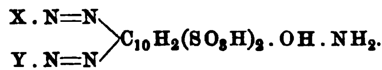
[1]) Jahrb. 3 (1893), 449. — [2]) Lehne's Färberztg 1894/95, S. 23; Musterbeilage 2 u. 3. — [3]) Jahrb. 3 (1893), 451.

dann noch weiter diazotirt und mit m-Phenylendiamin gekuppelt wird:

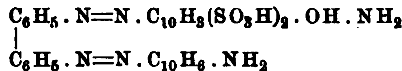


Es färbt Baumwolle direct unter Zusatz von Glaubersalz und Soda; die Licht- und Seifenechtheit ist sehr befriedigend.

Abweichend von den vorstehend erwähnten constituirt ist das Naphtolblauschwarz. Es entsteht, indem die H-Säure zunächst in saurer Lösung mit der Diazoverbindung von m- oder p-Nitranilin oder Amidoazobenzol und dann weiter in alkalischer Lösung mit einer Diazolösung combinirt wird; entsprechend dem im vorjährigen Berichte (S. 452) näher specificirten Schema:

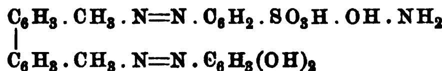


Gleichfalls mittelst der H-Säure hergestellt ist das Azomauve R von K. Oehler aus Benzidin mit H-Säure und α-Naphtylamin:



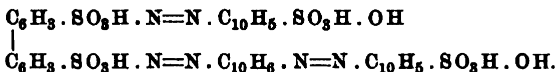
Das entsprechende Tolidinderivat führt die Handelsmarke Azomauve B.

Das Azokorinth derselben Firma wird als eine Combination von Tolidin mit Amidophenolsulfosäure und Resorcin



angesprochen. Es wurde für Baumwollfärbung und den Druck auf Halbseide empfohlen.

Durch Combination der Benzidinsulfosäure mit 1, 4-Naphtolsulfosäure einerseits, α-Naphtylamin andererseits, nochmalige Diazotirung und Kuppelung mit einem zweiten Molekül Naphtolsulfosäure entsteht das Benzoschwarzblau 5 G der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld:



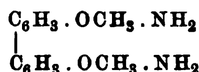
Die Färbungen auf Baumwolle sind gegen Licht und Seife nicht besonders widerstandsfähig.

Toluylenbraun G ist ein von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld und K. Oehler in Offen-

bach erzeugter Farbstoff[1]), welcher durch Diazotiren der Toluylendiaminsulfosäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{S}O_3H . (\overset{2,6}{N}H_2)_2$ und Combiniren mit 1 Mol. m-Phenylendiamin entsteht (durch Einwirkung von 2 Mol. m-Phenylendiamin auf die Diazoverbindung der genannten m-Toluylendiaminsulfosäure entstehen die als Bismarckbraunsulfosäuren bezeichneten Farbstoffe[2]).

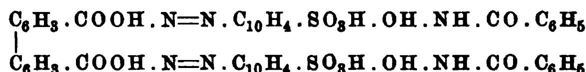
Das Toluylenbraun G dient zum Färben von Baumwolle und Halbseide; die Lichtechtheit der Färbungen ist nicht bedeutend. Uebrigens kann es auf der Faser diazotirt und weiter gekuppelt werden.

Als Indazurine wurden von der Firma Dr. Rob. Bindschedler in Basel Combinationen von Dianisidin

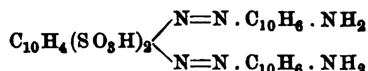


mit verschiedenen Oxynaphtalin- und Naphtalincarbonsäuren bezeichnet. Es sind dem Benzoazurin ähnliche blaue substantive Baumwollfarbstoffe.

Naphtylblau BB[3]) der Bad. Anilin- u. Sodabrik in Ludwigshafen a. Rh. ist das Combinationsproduct der o-Diamidodiphensäure mit 2 Mol. Benzoyl-1-Amido-4-Naphtol-5-Monosulfosäure:



Das Naphtylenviolett und das Diaminkatechu von L. Cassella u. Co.[4]) leiten sich von der Diamidonaphtalin-β-Disulfosäure, $C_{10}H_4(\overset{3,7}{S}O_3H)_2(\overset{1,5}{N}H_2)_2$[5]) ab. Ersteres ist die Combination mit α-Naphtylamin:



Dasselbe besitzt eine bedeutende Affinität zur thierischen und pflanzlichen Faser, gestattet aber wegen seiner Säureempfindlichkeit keine directe Verwendung. Es läfst sich jedoch — sei es in Substanz oder auf der Faser — weiter diazotiren und kuppeln, wodurch Farbstoffe von besseren Eigenschaften entstehen. — Das

[1]) K. Oehler, D. R.-P. 65 863 v. 29. Dec. 1891. — [2]) K. Oehler, D. R.-P. 51 662 v. 21. April 1889. — [3]) Nicht zu verwechseln mit dem im vorigen Jahre (Jahrb. 3 (1893), 487 f.) besprochenen Naphtylblau, welches dem Magdalaroth nahe steht, und wie dieses zu den Indulinen gehört. — [4]) D. R.-P. 62 075 v. 3. Sept. 1890. — [5]) D. R.-P. 61 174 v. 28. Aug. 1890; Jahrb. 2 (1892), 441.

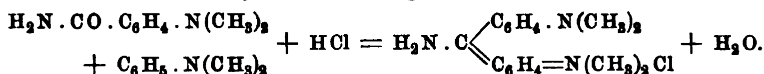
Diaminkatechu entsteht auf diese Weise durch Combination des diazotirten Naphtylenvioletts mit Amidodiphenylamin, $C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NH_2$.

Als Azoorange und Mekongelb bezeichnete die Firma L. Durand, Huguenin u. Co. gemischte Azofarbstoffe, welche nach dem im vorjährigen Berichte besprochenen Verfahren aus den Methylenverbindungen des Benzidins etc. durch Combination mit Dioxydiphenylmethan einerseits und den üblichen Componenten andererseits erhalten werden[1]).

Erwähnt sei auch noch ein rother Azofarbstoff der Gesellsch. für chem. Ind. in Basel[2]) aus Mono-o-Nitrobenzidin einerseits, Salicylsäure und 1, 4-Naphtolsulfosäure andererseits; er erhielt den Namen Anthracenroth und giebt auf gechromter und ungebeizter Wolle Färbungen, welche an Licht-, Walk- und Schwefelechtheit dem Alizarinroth nur wenig nachstehen[3]).

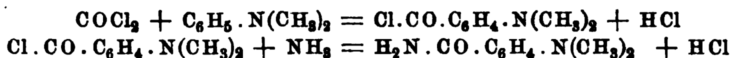
Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Eine neue Darstellung des Auramins ist von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld angegeben worden[4]). Sie besteht in der Einwirkung von Dimethyl-p-Amidobenzamid auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink:



$$\begin{matrix} H_2N . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ + C_6H_5 . N(CH_3)_2 \end{matrix} + HCl = H_2N . C \begin{matrix} \diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl \end{matrix} + H_2O.$$

Das Dimethyl-p-Amidobenzamid entsteht aus dem entsprechenden Chlorid — welches z. B. mittelst Phosgen und Dimethylanilin erhalten werden kann — durch Behandeln mit Ammoniak:

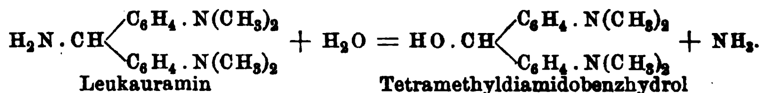


$$COCl_2 + C_6H_5 . N(CH_3)_2 = Cl . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + HCl$$
$$Cl . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + NH_3 = H_2N . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + HCl$$

Die Leukobase des Auramins löst sich, wie schon Graebe[5]) beobachtete, in Eisessig mit tiefblauer Farbe. Diese Erscheinung beruht nach A. Rosenstiehl[6]) — entgegen der Ansicht Graebe's, welcher sie auf die Existenz eines isomeren Leukauramins zurückführte — auf der Bildung von Tetramethyldiamidobenzhydrol:

---

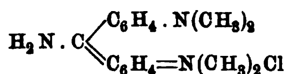
[1]) D. R.-P. 71377; Jahrb. 3 (1893), 453. — [2]) D. R.-P. 72867 v. 23. Juli 1892. — [3]) P. Friedländer, Chem.-Ztg. 18, 1187. — [4]) D. R.-P. 77329 v. 1. Dec. 1892. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20 (1887), 3260. — [6]) Compt. rend. 118, 741.



Letzterer Körper ist durch die blaue Färbung seiner Lösung in Eisessig charakterisirt.

A. Stock hat seine wichtige Arbeit über das Auramin[1]) durch einige Beobachtungen ergänzt, auf welche hiermit verwiesen sei[2]).

W. Vaubel[3]) findet eine Stütze für die Stock'sche Auraminformel

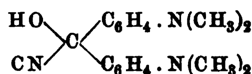


in der von ihm beobachteten Thatsache, daſs das Auramin bei der Einwirkung von nascirendem Brom vier Bromatome aufnimmt (s. w. u. Triphenylmethanfarbstoffe).

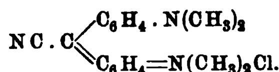
K. Albrecht[4]) hat gefunden, daſs Auramin sehr leicht Blausäure addirt:



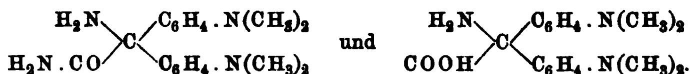
Dieses Hydrocyanauramin tauscht, ebenso wie Leukauramin, beim Behandeln mit Säuren NH_2 gegen OH aus, und es entsteht so ein Körper



welcher mit dem von Weil aus Tetramethyldiamidobenzhydrol erhaltenen grünen Farbstoffe (s. o. S. 495) identisch ist. Die obige Formel entspricht der Farbbase; der Farbstoff selbst ist vermuthlich:



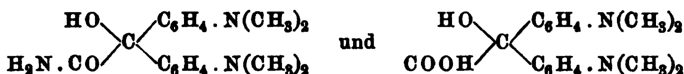
Das Hydrocyanauramin giebt durch Verseifung der Nitrilgruppe das entsprechende Amid und die Carbonsäure



---

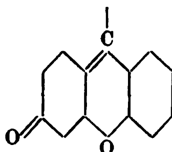
[1]) Jahrb. 3 (1893), 455. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 601. — [3]) Ibid. 50, 362. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3294.

Auch die entsprechenden OH-Verbindungen

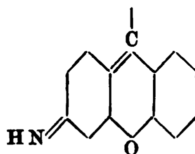


wurden dargestellt; sie zeigen sämmtlich charakteristische Färbungen.

Die Pyronine[1]) und zu ihnen in Beziehung stehende Verbindungen wurden von verschiedenen Seiten bearbeitet. R. Möhlau und P. Koch[2]) beschrieben zunächst einige Körper, welche durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenole gebildet werden, und im Anschlusse daran die entsprechenden Stickstoffverbindungen. Zur Nomenclatur derselben schlagen sie vor, die Körper mit dem Atomcomplex

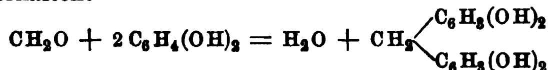


als Fluorone, diejenigen mit dem Complex



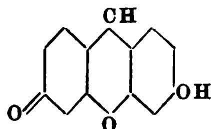
als Fluorime zu bezeichnen.

Durch Condensation von Formaldehyd mit Resorcin hat kürzlich N. Caro[3]) eine als Methylenresorcin bezeichnete Verbindung erhalten:



$$CH_2O + 2\,C_6H_4(OH)_2 = H_2O + CH_2\begin{cases} C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_3(OH)_2 \end{cases}$$

Wird dieser Körper mit Schwefelsäure erhitzt, so giebt er unter Wasserabspaltung das „Formaldehydoxyfluoron“



Dieses zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Fluoresceïn: in Alkali und kohlensaurem Alkali löst es sich mit brauner Farbe und

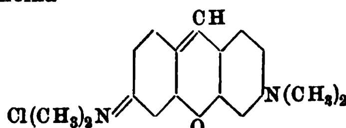
---

[1]) Jahrb. 1 (1891), 446; 2 (1892), 447. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2887. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25 (1892), 2994.

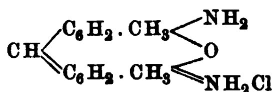
intensiv grüner Fluorescenz. — Mit Orcin wurde ein analoges Product erhalten, dessen alkalische Lösungen gleichfalls gelbgrüne Fluorescenz besitzen [1]). — Die Condensationsproducte des Acetaldehyds entsprechen im Wesentlichen denen des Formaldehyds. — Die Verfasser untersuchten ferner einige der aus Aldehyden und m-Amidophenolen entstehenden Farbstoffe. Letztere bilden auch den Gegenstand einer Mittheilung von J. Biehringer [2]). Seine und die vorige Untersuchung bestätigte im Wesentlichen die Vermuthungen über die Natur dieser Körper, welche sich aus ihrer Bildungsweise ergaben. Dem ersten und zweiten Condensationsproducte aus Formaldehyd und Dimethyl-m-Amidophenol kommt die Formel



zu, und das durch Oxydation des letzteren entstehende Pyronin entspricht dem Schema

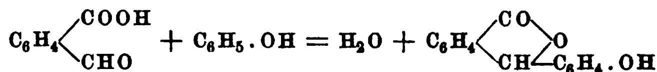


Durch Condensation von Formaldehyd mit m-Amidokresol, $C_6H_3 . \overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NH_2} . \overset{4}{OH}$, Wasserabspaltung und darauf folgende Oxydation erhielten A. Leonhardt u. Co. [3]) einen Farbstoff der Pyroningruppe, dem offenbar die Formel



zu ertheilen ist.

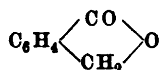
Unter den Diphenylmethanderivaten sei hier auch noch eine interessante Verbindung erwähnt, welche A. Bistrzycki und G. J. Oehlert [4]) durch Condensation von Phtalaldehydsäure mit Phenol erhalten haben. Sie entsteht nach der Gleichung



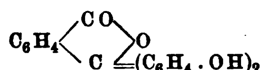
und ist als Oxyphenylphtalid bezeichnet worden. In der That

[1]) Dies ist um so bemerkenswerther, als bekanntlich das dem Fluorescein homologe Orcinphtaleïn dieser Eigenschaft vollkommen entbehrt. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3299. — [3]) D. R.-P. 75138 vom 17. Juni 1893. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2632.

läfst die obige Formel sie als ein Substitutionsproduct des Phtalids

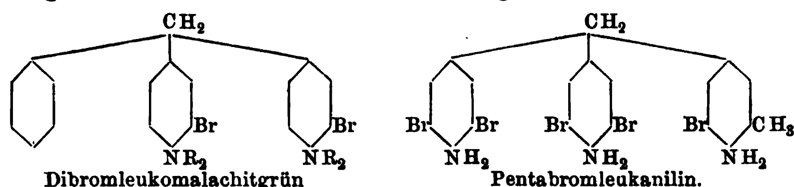


erscheinen. — Der Körper ist dem Phenolphtaleïn analog, welches ja nichts anderes ist, als ein Dioxydiphenylphtalid



Er unterscheidet sich aber von diesem durch die Farblosigkeit seiner alkalischen Lösung; dagegen liefert er, wie Phenolphtaleïn, eine Verbindung mit Hydroxylamin [1]). — Die Verfasser beschreiben noch eine ganze Anzahl ähnlicher Verbindungen, auf welche hiermit verwiesen sei.

Zum Kapitel „Triphenylmethanfarbstoffe" ist zunächst zu berichten, dafs W. Vaubel seine Untersuchungen über die Einwirkung nascirenden Broms [2]) auch auf diese Körperclasse ausgedehnt hat [3]). Nach den von dem Genannten früher mitgetheilten Erfahrungen veranlafst die primäre und die monoalkylirte Amidogruppe — ebenso wie die Hydroxylgruppe — die Aufnahme von nascirendem Brom in die Para- und in beide Orthostellungen, die dialkylirte Amidogruppe aber nur in die Para- und eine Orthostellung. Diese Regel hat sich bei dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan und dem zugehörigen Farbstoff, dem Malachitgrün, bewährt, welche je zwei Atome Brom aufnehmen; ebenso bei dem p-Leukanilin, Leukanilin und Krystallviolett, von denen ersteres eine Hexa-, das zweite eine Penta- und das dritte eine Tribromverbindung giebt. Der Sachverhalt möge hier an zwei Formeln anschaulich gemacht werden:



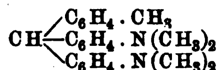
Dibromleukomalachitgrün Pentabromleukanilin.

Das Methylgrün, welches eine Ammoniumgruppe $-\overset{v}{N}(CH_3)_3Cl$ enthält, nimmt nur zwei Atome Brom auf; die Anlagerung von Chlor-

[1]) Jahrb. 3 (1893), 465 f. Dies ist auffallend, da die Fähigkeit, derartige Verbindungen zu bilden, mit der chinoïden Structur bezw. dem Farbstoffcharakter der betreffenden Körper in Zusammenhang gebracht worden ist. — [2]) Jahrb. 3 (1893), 161, 218, 426, 430; 4 (1894), 506, 520. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 347, 351; Chem.-Ztg. 18, 1093.

methyl an die Gruppe $—N(CH_3)_2$ scheint daher deren Wirksamkeit bezüglich des Eintrittes von Brom aufzuheben. — p-Fuchsin und Fuchsin verhalten sich abweichend, indem ersteres statt 6 nur 5, letzteres statt 5 nur 4 Bromatome aufnimmt[1]). — Ein vom Verfasser untersuchtes Säurefuchsin nahm, unter Abspaltung der Sulfogruppen, ca. $4^1/_2$ Atome Brom auf (auf reinen Farbstoff berechnet), was auf ein Gemisch der Sulfosäuren des Rosanilins und p-Rosanilins hinweist[2]). Der Amidogruppe ähnlich verhält sich die Hydroxylgruppe; dem entsprechend treten in das Aurin und Phenolphtaleïn je 4 Atome Brom ein. — Die Reactionen verlaufen glatt und werden deshalb zur Gehaltsbestimmung der genannten Farbstoffe vorgeschlagen. — Wenn aber der Verfasser aus seinen Beobachtungen weitgehende Schlüsse auf die Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe und ihre Beziehung zu deren Färbung zieht, so sind diesen gegenüber wohl einige Zweifel gerechtfertigt.

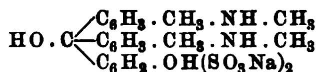
Säurefarbstoffe der Malachitgrünreihe erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[3]) durch Condensation von m-Toluylaldehyd, $C_6H_4 . CH_3 . CHO$[4]) mit secundären und tertiären aromatischen Basen. Es entstehen Leukokörper, welche sulfurirt und oxydirt oder erst oxydirt und dann sulfurirt werden. Mittelst Dimethylanilin würde so zunächst eine dem Leukomalachitgrün homologe Base


$$CH \begin{cases} C_6H_4 . CH_3 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases}$$

entstehen. — Von den schliefslich erhaltenen Farbstoffen geben die monoalkylirten die blauesten, die benzylirten die grünsten Töne.

Auch einige neue Glieder der Patentblaureihe[5]) wurden dargestellt, von denen hier erwähnt seien:

Cyanol extra von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[6]) wird erhalten durch Condensation von m-Oxybenzaldehyd mit Monoalkyl-o-Toluidin, Sulfurirung der Leukobase und Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung. Dem Farbstoff wird die Formel

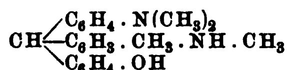

$$HO . C \begin{cases} C_6H_3 . CH_3 . NH . CH_3 \\ C_6H_3 . CH_3 . NH . CH_3 \\ C_6H_2 . OH(SO_3Na)_2 \end{cases}$$

---

1) Verfasser leitet hieraus ein weiteres Argument für die E. und O. Fischer'sche und gegen die Rosenstiehl'sche Fuchsinformel (Jahrb. 3, 457) her (Journ. f. prakt. Chem. 50, 351). — 2) Chem.-Ztg. 18, 1568. — 3) D. R.-P. 73303 v. 2. Febr. 1893. — 4) Dieser Körper wird aus dem m-Xylol, dem Hauptbestandtheile des technischen Xylols, durch Chloriren in einer der beiden Seitenketten und nachträgliche Oxydation des zuerst gebildeten Chlorids, $C_6H_4 . CH_3 . CH_2Cl$ erhalten. — 5) Jahrb. 2 (1892), 457 f. — 6) D. R.-P. 73717 v. 9. Juli 1891; Mittheil. d. Technol. Gewerbemus. Wien 4, 241.

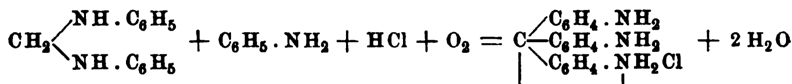
zugeschrieben. Er giebt auf Wolle und Seide in saurem Bade sehr schöne, alkali- und seifechte himmelblaue Färbungen und soll berufen sein, den Indigocarmin zu ersetzen.

Die Gesellsch. f. chem. Ind. in Basel[1]) erhielt einen ähnlichen Farbstoff aus m-Oxybenzaldehyd, Dimethylanilin und Monomethyl-o-Toluidin. Die Leukobase



wird durch Oxydation und Sulfurirung — oder umgekehrt — in den Farbstoff übergeführt. Derselbe ist blauer als die entsprechende vierfach methylirte Verbindung und verändert seinen Farbenton nicht bei künstlichem Lichte.

C. Eberhardt und Ad. Welter[2]) haben im Anschlusse an ihre oben (S. 492) erwähnten Versuche über die Condensation von Formaldehyd mit primären aromatischen Aminen die Bildung von Rosanilinfarbstoffen mittelst dieser Reaction[3]) in interessanter Weise beleuchtet. Werden die zunächst gebildeten Diimidbasen in Gegenwart von Amin und salzsaurem Amin unter Mitwirkung von Eisen mit einem Oxydationsmittel erhitzt, so gehen sie in Rosanilinfarbstoffe über:



Die Verfasser haben diese Reaction zur systematischen Darstellung einer Reihe von Homologen des p-Rosanilins benutzt und sind dabei zu Ergebnissen von allgemeinerem Interesse gelangt, welche sich folgendermaſsen formuliren[4]):

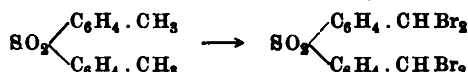
„Wird das Farbstoffmolekül nur mit Hülfe der Toluolreste aufgebaut, so trifft man auf die sehr willkommenen Eigenschaften der leichten Löslichkeit in Wasser und der Säurebeständigkeit. Dagegen tritt die Krystallisationsfähigkeit und das Vermögen, brauchbare Alkyl- und Phenylderivate zu bilden, ganz in den Hintergrund. Je mehr Phenylgruppen sich jedoch an dem Aufbau des Farbstoffmoleküls betheiligen, desto mehr wachsen die beiden letztgenannten Eigenschaften, um in dem p-Rosanilin ihren Höhepunkt zu erreichen. Das Triamidotriphenylcarbinol bietet in seinen Salzen die prachtvollsten Krystallformen dar und liefert dem Farbenchemiker durch Alkyliren und Phenyliren die bekannten schönen und gesuchten Derivate. Allerdings weicht dagegen die Löslichkeit, die Säurebeständigkeit mehr und mehr zurück in dem

[1]) D. R.-P. 77135 v. 30. Nov. 1893. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1804. — [3]) Jahrb. 1 (1891), 445. — [4]) l. c. S. 1815.

Mafse, als die Tolylgruppen zurücktreten. — Die tolylreichen Rosaniline ziehen in ihren Salzen die Färbetönung mehr ins bläuliche Roth, diejenigen, in denen die Phenylgruppen überwiegen, mehr ins Gelbliche, eine Erscheinung, die in den technisch gebotenen Producten oft nicht so ins Auge springt, da diese meist noch Spuren der in der Fuchsinschmelze sich bildenden Nebenproducte, wie Violanilin, Chrysanilin etc., enthalten.“

Bei Gelegenheit einer Reihe von elektrolytischen Versuchen hat A. Voigt[1]) die Bildung von Rosanilin und seinen Homologen (neben p-Leukanilin, Chrysanilin und Safranin) durch Einwirkung des elektrischeu Stromes auf die Lösungen von Sulfaten der aromatischen Amine beobachtet.

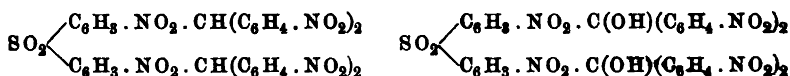
P. Genvresse[2]) hat die Sulfone complicirterer aromatischer Basen untersucht und ist im Verlaufe seiner Arbeit u. a. zu dem Sulfon des p-Rosanilins bezw. des p-Leukanilins gelangt. Aus dem Sulfotoluid erhielt er zunächst durch Einwirkung von Brom in der Hitze das Sulfon des Benzylidenbromids:



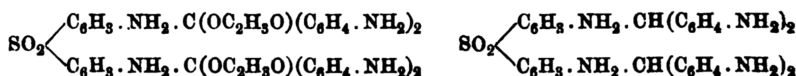
und aus letzterem durch Condensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das Sulfon des Triphenylmethans. Dieses geht durch Oxydation mit Chromsäure in das Sulfon des Triphenylcarbinols über:



Wird ersteres in rauchender Salpetersäure gelöst, so liefert es eine Hexanitroverbindung, welche ihrerseits durch Oxydation mit Chromsäure in das Sulfon des Trinitrotriphenylcarbinols übergeht:



Wird das Carbinol mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, so erhält man zunächst den Essigester des p-Rosanilinsulfons und weiter das Sulfon des p-Leukanilins:



---

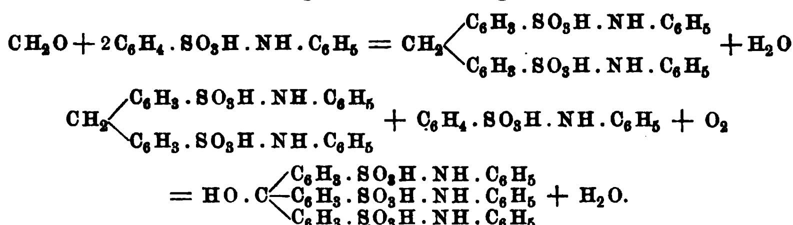
[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 106. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 501.

Das p-Rosanilinsulfonacetat bildet ein krystallinisches grünes Pulver, dessen Lösung Wolle, Seide und Baumwolle grün färbt.

Die Sulfosäuren des Triphenyl-p-Rosanilins wurden bisher durch Sulfuriren des Diphenylaminblaus oder des durch Einwirkung von Anilin auf p-Rosanilin entstehenden Triphenyl-p-Rosanilins erhalten.

Producte des ersteren Ursprungs kamen als Bayrischblau verschiedener Marken in den Handel; der nach der zweiten Methode erhaltene Farbstoff geht als Methylblau, Methylwasserblau u. s. w.

Die Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel[1]) hat kürzlich die Trisulfosäure des p-Rosanilins dadurch erhalten, dafs sie 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Diphenylaminsulfosäure zu einem Diphenylmethanderivat condensirte, und dieses dann gemeinsam mit einem dritten Molekül Diphenylaminsulfosäure oxydirte. Die Reactionen dürften im Sinne der folgenden Gleichungen verlaufen:



$$CH_2O + 2C_6H_4.SO_3H.NH.C_6H_5 = CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + H_2O$$

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + C_6H_4.SO_3H.NH.C_6H_5 + O_2$$

$$= HO.C\left\langle\begin{matrix} C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + H_2O.$$

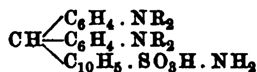
Die Stellung der Sulfogruppen bleibt indessen zunächst zweifelhaft. — Beide Reactionen lassen sich in einer Operation ausführen. Die Farbsäure bildet ein bronzeglänzendes, in heifsem Wasser leicht mit prachtvoll blauer Farbe lösliches Pulver, welches Seide, Wolle und tannirte Baumwolle wie Methylblau — mit dem es vielleicht identisch ist — anfärbt. Derselbe Farbstoff wird auch erhalten, wenn man 2 Mol. Diphenylaminsulfosäure mit 1 Mol. Methyldiphenylaminsulfosäure gemeinsam oxydirt. Der Vorgang entspricht der Methylviolettbildung durch Oxydation von Dimethylanilin. — Die Diphenylaminmonosulfosäure läfst sich bei diesem Verfahren ganz oder theilweise durch ihre Alkylderivate ersetzen, wie Methyl- oder Benzyldiphenylaminsulfosäure, $C_6H_4.SO_3H.NCH_3.C_6H_5$ bezw. $C_6H_4.SO_3H.N.C_7H_7.C_6H_5$, wodurch leichter lösliche und krystallisationsfähigere Farbstoffe erhalten werden.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) stellten durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit verschiedenen Sulfosäuren des α-Naphtyl-

---

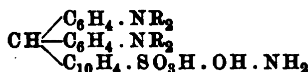
[1]) D. R.-P. 73092 v. 18. Juni 1892; 73178 v. 15. Juli 1892; 76072 v. 15. Juli 1892; 77328 v. 15. Juli 1892. — [2]) D. R.-P. 76073 v. 31. Juli 1892.

amins Verbindungen her, welche sich im Gegensatze zu anderen, die primäre NH_2-Gruppe enthaltenden Leukokörpern verhältnifsmäfsig glatt zu blauen alkaliechten Farbstoffen oxydiren lassen. Man erhält so zunächst Verbindungen vom Typus:

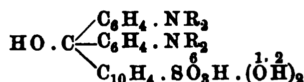


Durch Behandlung mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung werden diese in die Farbstoffe übergeführt.

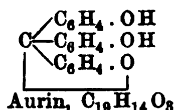
In ähnlicher Weise vereinigte die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) die alkylirten Diamidobenzhydrole mit der Amidonaphtolsulfosäure $C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{O}H.\overset{6}{S}O_3H$:



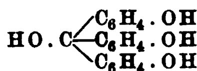
Die so entstandene Leukoverbindung wird durch vorsichtige Oxydation in den zugehörigen Farbstoff übergeführt und letzterer entweder durch weitere Oxydation und darauf folgende Behandlung mit schwach reducirenden Agentien, oder durch Kochen mit verdünnter Sodalösung oder mit Alkalien in einen blaugrünen Beizenfarbstoff umgewandelt. Nach den Ausführungen der Patentschrift wird hierbei NH_2 gegen OH ausgetauscht, und zwar entweder direct oder über das Zwischenglied einer chinonartigen Verbindung; der schliefslich erhaltene Beizenfarbstoff wäre dann:



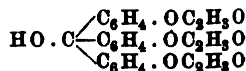
Das Aurin ist von J. Herzig und Th. Smoluchowski[2]) untersucht worden. Sie fanden, dafs dem (farblosen) Acetylaurin die Formel $C_{19}H_{13}O_4(C_2H_3O)_3$ zukommt. Dasselbe leitet sich demnach nicht von dem Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$, ab, sondern von einem Körper $C_{19}H_{16}O_4$, also dem hypothetischen, an sich nicht beständigen Trioxytriphenylcarbinol:



Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$



Hypoth. Trioxytriphenylcarbinol, $C_{19}H_{16}O_4$



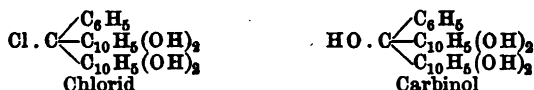
Triacetylaurin, $C_{19}H_{13}O_4(C_2H_3O)_3$

Durch Abspaltung der Acetylgruppen geht der Körper wieder in Aurin über.

---

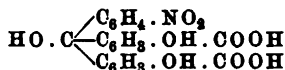
[1]) D. R.-P. 76931 v. 30. Dec. 1893. — [2]) Monatsh. f. Chem. 15, 73.

Durch Condensation von 1 Mol. Benzaldehyd mit α-Naphtohydrochinon, 1, 4-$C_{10}H_6(OH)_2$ mittelst Salzsäure in Eisessiglösung erhielt J. Wurgaft[1]) eine Verbindung $C_{27}H_{19}ClO_4 . H_2O$ in goldschimmernden Blättchen, welche sich in Alkali mit dunkelblauer Farbe lösen. Derselbe Körper entsteht auch durch Einwirkung von Benzotrichlorid, $C_6H_5 . CCl_3$, auf α-Naphtohydrochinon und wird daher als Tetraoxydinaphtylphenylcarbinchlorid angesprochen. Auch das entsprechende Carbinol wurde in rothen Krystallen erhalten:



Letzteres bildet eine farblose Acetylverbindung.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]) unterwarfen 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Salicylsäure der Condensation in Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure, und erhielten so einen rothen, beizenziehenden Farbstoff, die p-Nitrodioxytriphenylcarbinoldicarbonsäure:

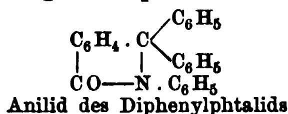


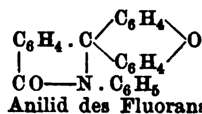
Bei der Bildung dieses Körpers mufs offenbar die Schwefelsäure zugleich als Condensations- und Oxydationsmittel wirken, da sonst die Entstehung des Leukokörpers zu erwarten wäre. — Der Farbstoff ist in Wasser kaum löslich, in verdünnten Alkalien löst er sich mit tief blaurother Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als hochrother Niederschlag wieder ausgefällt. Er soll besonders im Kattundruck Verwendung finden, da er mit basischer Chrombeize auf geölter Baumwolle klare violette und sehr seifenechte Töne erzeugt.

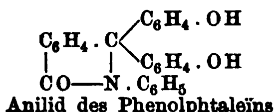
Auf dem Gebiete der Phtaleïne, über deren Constitution in den beiden letzten Jahren so lebhaft discutirt wurde[3]), haben O. Fischer und E. Hepp, zum Theil in Gemeinschaft mit R. Albert[4]), ihre Untersuchungen über die Anilide dieser Verbindungen fortgesetzt. Im vorigen Jahre hatten sie ein Anilid des Fluoresceïns erhalten; zu diesem sind nun die entsprechenden Verbindungen des Diphenylphtalids, des Fluorans, des Phenolphtaleïns und Fluoresceïns, sowie ein Anilid des

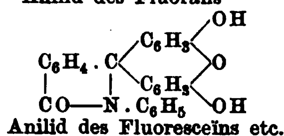
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 551. — [2]) D. R.-P. 75803 v. 2. März 1893. — [3]) Jahrb. 2 (1892), 459; 3 (1893), 465. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2790, 2793.

Galleïns hinzugetreten. Die wahrscheinliche Constitution dieser Verbindungen entspricht den Formeln:

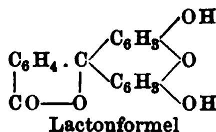

Anilid des Diphenylphtalids

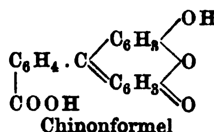

Anilid des Fluorans


Anilid des Phenolphtaleïns

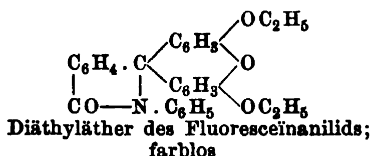

Anilid des Fluoresceïns etc.

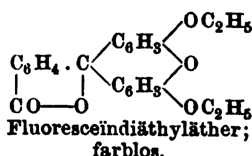
Die Verfasser ziehen die Eigenschaften dieser Verbindungen zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der Phtaleïne heran, wobei es sich wie früher, z. B. für das Fluoresceïn, um die folgenden beiden Formeln handelt:


Lactonformel


Chinonformel

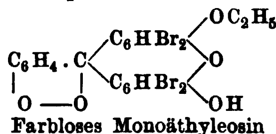
Die Anilide der Phtaleïne sind sämmtlich farblos und geben auch farblose Alkalilösungen; die Lösung des Fluoresceïnanilides in Alkali zeigt die für das Fluoresceïn charakteristische Fluorescenz. Aus der Farblosigkeit dieser Lösung folgern O. Fischer und E. Hepp, dafs die Anilide nicht die chinoïde Structur besitzen. In der That konnten sie dieselben in farblose Dialkyläther überführen, welche dann durch Abspaltung des Anilins alkali-unlösliche, gleichfalls ungefärbte Dialkyläther der Phtaleïne liefern, z. B.:

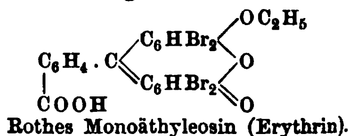

Diäthyläther des Fluoresceïnanilids; farblos


Fluoresceïndiäthyläther; farblos.

Diese Körper zeigen in concentrirter Schwefelsäure die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz des Fluorans.

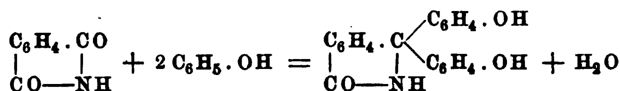
Bekanntlich hat A. Baeyer den Monoäthyläther des Eosins in einer farblosen und einer rothen Modification erhalten. Diesen beiden Körpern kommen vermuthlich die folgenden Formeln zu:


Farbloses Monoäthyleosin


Rothes Monoäthyleosin (Erythrin).

Weiter auf den Gegenstand hier einzugehen, erscheint im Augenblicke verfrüht, da inzwischen die Frage nach der Constitution der Fluoresceïnkörper, insbesondere auch die der gefärbten und der ungefärbten Aether, auch von anderer Seite bearbeitet wird[1]), worüber im nächsten Jahrgange zu berichten ist.

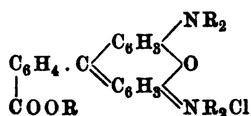
G. Errera und G. Gasparini[2]) erhielten durch Condensation von Phtalimid und Phenol ein Imidophenolphtaleïn:



in farblosen Nadeln, welche sich, abweichend vom Phenolphtaleïn, auch in Alkali farblos lösen und sich mit Hydroxylamin nicht verbinden. Die Verfasser schliefsen hieraus, dafs der Körper nicht in die chinoïde Form übergehen kann. — Durch Erhitzen mit Ammoniak wird das Imidophtaleïn nicht verändert; auch aus dem Phenolphtaleïn konnte auf diesem Wege nur dasselbe Imidophenolphtaleïn erhalten werden, abweichend von der Angabe von Burkhardt[3]), wonach dadurch ein Diimidophenolphtaleïn entstehen sollte.

Die Nitroderivate des Phenolphtaleïns untersuchte J. A. Hall[4]). Er erhielt das Dinitrophenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_4$ in gelben, bei 296° schmelzenden Nadeln, welche in Alkalien mit gelber Farbe löslich sind; das Tetranitrophenolphtaleïn, $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$ schmilzt bei 244 bis 245°, sein Natriumsalz kommt als gelber Farbstoff unter dem Namen Aurotin in den Handel[5]).

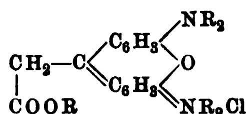
Wie früher berichtet, gehen die Rhodamine durch Behandlung mit ätherificirenden Agentien in die sogenannten Anisoline über[6]), z. B.:



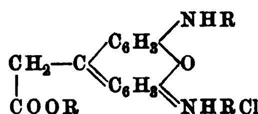
Die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., welche diese, durch blaustichigere Tönung gegenüber den Rhodaminen ausgezeichneten Farbstoffe in die Technik eingeführt hat, nahm eine ganze Reihe von Patenten, welche theils zu neuen Producten führen, theils auch eine etwas abweichende Darstellungs-

[1]) C. Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28 (1895), 28; R. Nietzki, ibid. S. 44 u. A. — [2]) Gazz. chim. 24, 1, 70; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, Ref. 267. — [3]) Lieb. Ann. d. Chem. 202 (1880), 112. — [4]) Proc. Chem. Soc. 1893, p. 14. — [5]) The Clayton Aniline Co., D. R.-P. 52211 v. 3. Sept. 1889. — [6]) Jahrb. 2 (1892), 459; 3 (1893), 470.

methode zum Gegenstande haben[1]). Aus denselben sei hier nur hervorgehoben, dafs auch die Bernsteinsäurerhodamine in Anisoline übergeführt werden können, wodurch Producte vom Typus

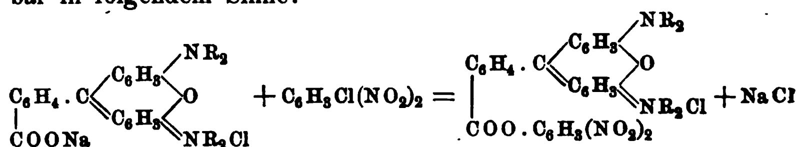


entstehen. Diese Körper besitzen eine erheblich gröfsere Affinität zur pflanzlichen und thierischen Faser, als die ursprünglichen Farbstoffe. — Im Gegensatze zu den tertiären Verbindungen dieser Art färben die secundären Basen



besonders gelbstichig; die Färbungen auf Wolle und Seide gleichen denen des Phloxins, sind jedoch bedeutend lichtechter als diese.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]) haben die bemerkenswerthe Thatsache constatirt, dafs die Rhodamine auch durch solche chlorirte Benzolderivate esterificirt werden können, welche das Chlor in Folge des „auflockernden Einflusses" o- und p-gestellter Nitrogruppen in austauschbarer Form enthalten. So reagirt das Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3 . \overset{1}{Cl} . \overset{2}{NO_2} . \overset{4}{NO_2}$ auf Rhodamin in Gegenwart von Alkali offenbar in folgendem Sinne:



Wie Dinitrochlorbenzol wirken auch Pikrylchlorid, $C_6H_2 . \overset{1}{Cl}(\overset{2,4,6}{NO_2})_3$, die Dinitrochlortoluole, $C_6H_2 . \overset{1}{CH_3} . \overset{4}{Cl}(\overset{3,5}{NO_2})_2$ und $C_6H_2 . \overset{1}{CH_3} . \overset{2}{Cl}(\overset{3,5}{NO_2})_2$, ferner die in der Seitenkette chlorirten Verbindungen, wie o- und p-Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4 . NO_2 . CH_2Cl$. Die neuen Körper werden als Nitrorosamine bezeichnet, es sind rothe Farbstoffe, welche zur vegetabilischen Faser gröfsere Verwandtschaft besitzen als die Ausgangskörper. — Die

---

[1]) D. R.-P. 72576 v. 2. April 1892; 73451 v. 15. März 1892; 73573 v. 24. Mai 1892; 73880 v. 24. Mai 1892; 75528 v. 28. Juli 1892; 75529 v. 28. Juli 1892. — [2]) D. R.-P. 75071 v. 29. Oct. 1892; 76504 v. 20. Dec. 1892.

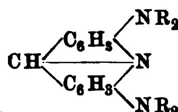
Producte aus Chlordinitrobenzol spalten beim Erwärmen mit Alkalien Dinitrophenol, $\overset{}{C_6H_3}.\overset{1}{OH}.\overset{2}{NO_2}.\overset{4}{NO_2}$, ab.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [1]) erhielten ferner durch Einwirkung von tertiären aromatischen Basen auf die Rhodamine in Gegenwart von Phosphoroxychlorid neue Farbstoffe von blauerem Tone und grofser Affinität zur vegetabilischen Faser. Die chemische Natur dieser Körper mufs einstweilen dahingestellt bleiben. Die Färbungen, welche auf tannirter Baumwolle erhalten werden, liegen zwischen gelbstichigem Rosa und Rothviolett.

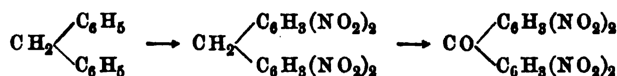
Nachdem A. Terrisse schon vor längerer Zeit das Fluoresceïn und Eosin der Naphtalsäure, 1, 8-$C_{10}H_6(COOH)_2$, dargestellt hatte [2]), sind nun von F. Ulzer [3]) auch die Rhodamine dieser Säure erhalten worden. Sie gleichen nach Bildung und Eigenschaften durchaus den entsprechenden Derivaten der Phtalsäure und beweisen von Neuem die weitgehende Analogie der Naphtalsäure mit ihrem Urbilde in der Benzolreihe.

Akridinfarbstoffe.

Wie früher berichtet [4]), entstehen durch Condensation von Formaldehyd mit unsymmetrisch alkylirten m-Diaminen Verbindungen, welche durch Abspaltung von Ammoniak und darauf folgende Oxydation gelbrothe Akridinfarbstoffe vom Typus



liefern. — M. Schöpff [5]) hat nun kürzlich das nicht alkylirte Diamidoakridin erhalten, welches der ganzen Gruppe zu Grunde liegt. Durch Nitriren von Diphenylmethan entsteht zunächst ein Tetranitrokörper, welcher durch Oxydation in Tetranitrobenzophenon übergeht:



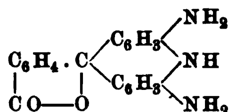
[1]) D. R.-P. 75 500 v. 1. Juli 1893. — [2]) Lieb. Ann. d. Chem. 227 (1885), 133. — [3]) Mitth. d. Technol. Gewerbemus. Wien 4, 179. — [4]) Jahrb. 1 (1891), 465; 2 (1892), 471. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2316.

Wird dieses mit saurer Zinnchlorürlösung behandelt, so werden die Nitrogruppen reducirt, zugleich aber auch 1 Mol. Ammoniak abgespalten, und es entsteht ein symmetrisches Diamidoakridon, welches durch weitere Reduction das symmetrische Diamidoakridin giebt:

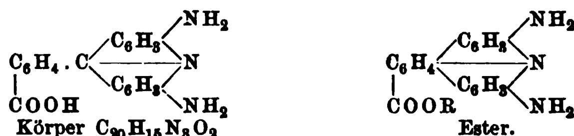


Erstere Verbindung zeigt in den verdünnten Lösungen ihrer Salze grüne Fluorescenz; die alkoholische Lösung der freien Base ist farblos und fluorescirt blauviolett. — Das Diamidoakridin krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln; die concentrirte salzsaure Lösung ist rothgelb, die verdünnte gelb mit intensiv grüner Fluorescenz.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïn bei 180 bis 200° haben vor mehreren Jahren R. Meyer und O. Oppelt[1]) eine Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ erhalten, welche Wolle gelb färbt und der die Constitutionsformel

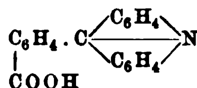


ertheilt wurde. — Die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[2]) hat nun gefunden, dafs dieser Körper sich ebenso wie die Rhodamine esterificiren läfst, und gelangte so zu neuen und, wie es scheint, werthvollen gelben Farbstoffen. Nach den in den Patentschriften niedergelegten Ansichten gehören diese, ebenso wie der Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$ selbst, der Akridinreihe an:



Das Product aus Fluoresceïn und Ammoniak wäre hiernach eine Diamidophenylakridincarbonsäure oder Diamidoakridylbenzoësäure; zur Stütze dient dieser Auffassung die in der Patentbeschreibung mitgetheilte Thatsache, dafs es gelingt, die Amidogruppen zu eliminiren und so die von A. Bernthsen und J. Franke[3]) beschriebene Akridylbenzoësäure

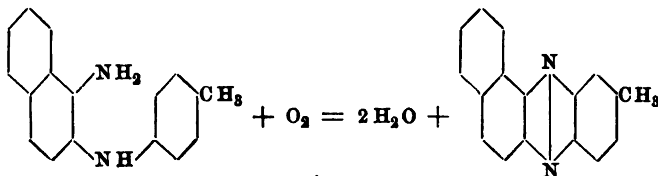
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21 (1888), 3376. — [2]) D. R.-P. 73334 v. 20. Mai 1893; 75933 v. 20. Mai 1893. — [3]) Lieb. Ann. d. Chem. 224 (1884), 45.



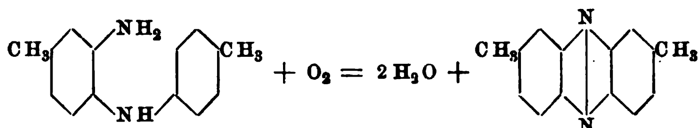
zu erhalten. — Wird der zunächst gewonnene Ester $C_{20}H_{14}N_3O_2.R$ noch weiter mit alkylirenden Agentien behandelt, so treten auch in die Amidogruppen substituirende Radicale ein. Während der ursprüngliche Ester ein reines, dem Auramin ähnliches Gelb färbt, werden mit den auch am Stickstoff alkylirten Producten mehr goldgelbe Farbentöne erhalten.

Chinonimidfarbstoffe.

Die Zahl der Arbeiten, welche sich mit den Chinonimidverbindungen beschäftigten, war im verflossenen Jahre im Vergleich mit denen der vorhergehenden eine mäfsige. Hier sei zunächst erwähnt, dafs O. Fischer seine Untersuchungen über die Oxydation der o-Diamine[1]) fortgesetzt hat[2]). Wie er früher durch Destillation des o-Amidodiphenylamins mit Bleioxyd das Phenazin erhielt, so bereitete er jetzt, gemeinsam mit H. Fritzweiler, aus dem p-Tolylnaphtylendiamin (oder Amidotolylnaphtylamin) in entsprechender Weise ein Tolunaphtazin:



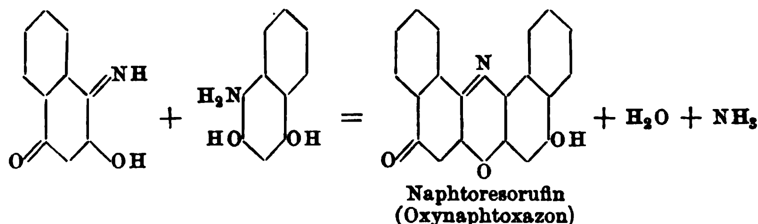
Mittelst des o-Amidoditolylamins wurde durch dieselbe Behandlung ein Tolazin erhalten:



---

[1]) Jahrb. 3 (1893), 476. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2773.

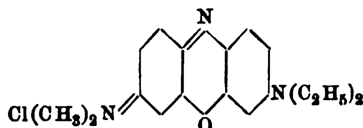
F. Kehrmann[1]) erhielt das Resorufin der Naphtalinreihe[2]) durch Oxydation des 1-Amido-2,4-Dioxynaphtalins, $C_{10}H_5\overset{2,4}{(OH)_2}\overset{1}{NH_2}$ mittelst des Sauerstoffes der Luft. Dabei bildet sich vermuthlich zuerst das entsprechende Oxynaphtochinonimid, welches dann auf einen Antheil unveränderter Substanz im Sinne der folgenden Gleichung einwirkt:



Naphtoresorufin
(Oxynaphtoxazon)

Der so gebildete Körper giebt rothe fluorescirende Lösungen; mit Säuren und Alkalien bildet er blaue Salze; die alkalischen Lösungen fluoresciren stark ziegelroth. Das Oxynaphtoxazon zeigt weitgehende Aehnlichkeit mit dem als „fluorescirendes Blau" bezeichneten Tetrabromresorufin.

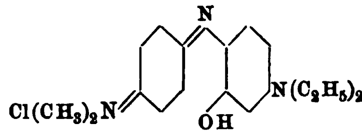
Ch. Lauth[3]) hat p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, $(CH_3)_2N.C_6H_4<^{NH_2}_{S_2O_3H}$ zusammen mit Diäthyl-m-Amidophenol oxydirt, erhielt aber dabei nicht den erwarteten Thioninkörper[4]), sondern ein Oxazim:



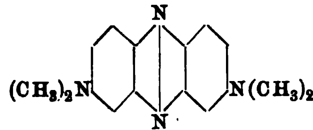
Dieser Körper, welcher einen blauvioletten Farbstoff darstellt, konnte nicht durch Oxydation eines Gemisches von p-Amidodimethylanilin, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NH_2}$ und Diäthyl-m-Amidophenol, $C_6H_4<^{N(C_2H_5)_2}_{OH}$ erhalten werden; vielmehr entstand unter diesen Umständen ein Indamin:

---

[1]) Chem.-Ztg. 19, 37. — [2]) Ueber das gewöhnliche Resorufin s. Jahrb. 1 (1891), 470. Sein längst als „fluorescirendes Blau" bekanntes Bromderivat scheint neuerdings von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. unter dem Namen Irisblau in den Handel gebracht zu werden (Mitth. d. Technol. Gewerbemus. Wien 4, 258). — [3]) Compt. rend. 118, 473. — [4]) S. Jahrb. 3 (1893), 475.

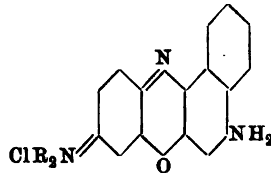


welches sich nicht weiter in das Oxazim überführen liefs. — Durch Oxydation eines Gemisches von p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und m-Amidodimethylanilin, 1, 3-$C_6H_4 < {N(CH_3)_2 \atop NH_2}$ entsteht ein Tetramethyleurhodin:



Mit den einfacheren Chinonimidkörpern beschäftigt sich auch eine Anzahl von Patenten, denen hier das Folgende entnommen sein möge.

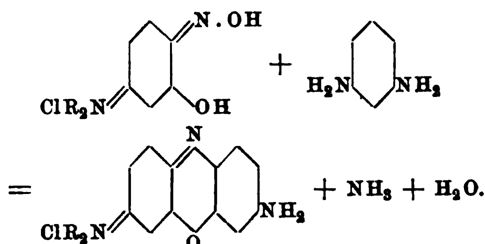
Wie vor zwei Jahren erwähnt [1]), wird durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl-m-Amidophenol auf α-Naphtylamin ein als Nilblau bezeichneter Farbstoff



erhalten. Die Monamine der Benzolreihe sind dieser Reaction nicht oder nur in untergeordneter Weise fähig. Dagegen vereinigen sich die Nitrosoverbindungen der alkylirten m-Amidophenole leicht mit m-Diaminen [2]). Der Verlauf der Reaction ist hier nicht ohne Weiteres zu construiren, da sich entweder Oxazime vom Typus des Nilblaus oder Eurhodine der Toluylenrothreihe bilden können. Im ersteren Falle würde eine der beiden NH_2-Gruppen des Diamins als Ammoniak abgespalten werden; im letzteren die OH-Gruppe des Amidophenols als Wasser. Da die fraglichen Körper blaue Farbstoffe sind, so ist wohl anzunehmen, dafs sie sich in ihrer Constitution eher dem Nilblau anschliefsen, als dem Toluylenroth; ihre Bildung könnte dann der folgenden Gleichung entsprechen:

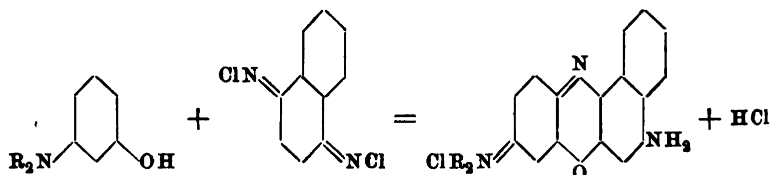
---

[1]) S. Jahrb. 2 (1892), 469. — [2]) A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. 74690 v. 16. Nov. 1890; 74918 v. 25. März 1892; 75018 v. 11. Nov. 1892; 75234 v. 11. Nov. 1892; 75243 v. 17. Juni 1893.



Auffallend wäre hiernach nur der besonders hervorgehobene, im Vergleiche mit dem Nilblau stark basische Charakter. — Nicht ganz leicht verständlich ist ferner die Angabe, dafs sich statt der m-Diamine auch p-Diamine der Benzolreihe zur Darstellung ähnlicher Farbstoffe verwenden lassen. Dagegen ist es nur eine Modification des Verfahrens, wenn an Stelle der Nitrosoverbindungen der alkylirten m-Amidophenole Azofarbstoffe derselben als Componenten der Farbstoffbildung angeführt werden.

Farbstoffe aus der Gruppe des Nilblau haben auch noch mehrere andere Patente zum Gegenstande. Es sind zum Theil Modificationen der früheren Verfahren, welche auf etwas anderem Wege zu denselben Producten führen wie jene; theils wenden sie die älteren Methoden auf andere Componenten an und führen so zu neuen Producten. Dahin gehören die Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]). Die in ihnen beschriebene Bildung des Nilblau aus alkylirtem m-Amidophenol und α-Naphtochinondichlorimid:



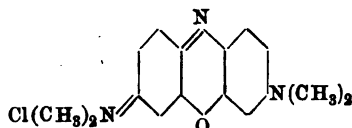
ist gewissermafsen die Umkehrung der früheren Darstellung aus Nitrosodimethyl-m-Amidophenol und α-Naphtylamin[2]).

A. Leonhardt u. Co.[3]) ersetzen in dem ursprünglichen Nilblauverfahren das Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol durch eine entsprechende Kresolverbindung, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{O}H . \overset{2}{N}(CH_3)_2NO$ und erhalten so einen blauen Farbstoff, welcher sich vor dem Nilblau selbst durch gröfsere Löslichkeit auszeichnet.

---

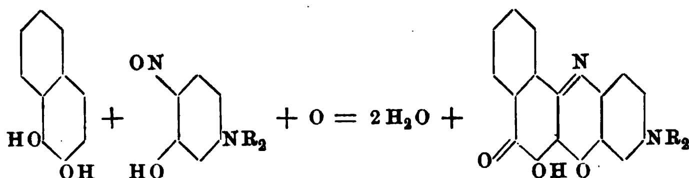
[1]) D. R.-P. 74391 v. 16. Juni 1891; 74519 v. 14. Febr. 1893. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 469. — [3]) D. R.-P. 75753 v. 12. Jan. 1892.

Dem Nilblau verwandt ist das gleichfalls vor zwei Jahren erwähnte Caprilblau[1]). Dasselbe entsteht z. B. durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethyl-m-Amidophenol und besitzt vermuthlich die Formel:



Während die Körper vom Typus des Nilblau eine tertiäre und eine primäre Amingruppe enthalten, sind im Caprilblau, wie die Formel zeigt, beide Amingruppen tertiär. — Die Soc. anon. des mat. color. et prod. chim. de St. Dénis[2]) hat einen grünblauen basischen, leicht löslichen Farbstoff derselben Reihe erhalten durch Vereinigung der Nitrosoverbindung des Methyldiphenylamins, $C_6H_4.NO.NCH_3.C_6H_5$ mit Diäthyl-m-Amidophenol. Derselbe färbt gebeizte Baumwolle licht- und seifenecht.

Eine neue Gruppe von Oxazinfarbstoffen erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) durch Condensation von β-Naphtohydrochinon, 1, 2-$C_{10}H_6(OH)_2$ bezw. dessen Sulfosäuren mit den Nitrosoderivaten der alkylirten m-Amidophenole. Nach der ihnen von den Patentinhabern ertheilten Formel mufs angenommen werden, dafs ihre Bildung mit einem Oxydationsprocesse verknüpft ist:



Statt des β-Naphtohydrochinons kann man auch 1-Amido-2-Naphtol oder 2-Amido-1-Naphtol bezw. deren Sulfosäuren für diese Synthese benutzen; es spaltet sich dann während der Reaction die Amidgruppe in Form von Ammoniak ab und wird durch Sauerstoff resp. OH ersetzt. Die Reaction vollzieht sich in wässeriger, siedendheifser Lösung. — Die so erhaltenen Farbstoffe, welche einem bisher noch nicht bekannten Typus angehören, färben chromgebeizte Wolle in blauen, walkechten Tönen.

Hier sei auch noch ein von Sandoz u. Co. in Basel auf den Markt gebrachter, als Anthracencachou G bezeichneter Beizen-

---

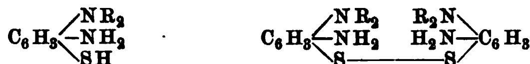
[1]) Jahrb. 2 (1892), 469. — [2]) D. R.-P. 75127 v. 28. Mai 1892. — [3]) D. R.-P. 77120 v. 31. März 1893.

farbstoff erwähnt, welcher durch Condensation von Gallussäure oder Tannin mit α-Nitroso-β-Naphtol erhalten wird, und welcher auf chromirter Wolle ein sehr echtes Gelb- bis Schwarzbraun erzeugt[1]). Ueber seine Constitution kann man, besonders in Rücksicht auf seinen Farbstoffcharakter, kaum Vermuthungen äussern.

Aus der Thiazingruppe sind zunächst zwei bemerkenswerthe Patente von R. Nietzki[2]) zu erwähnen. Das Methylenblau wird jetzt meistens nicht mehr nach der ursprünglichen Methode dargestellt, sondern nach dem sogenannten Thiosulfatverfahren. Bei diesem wird zunächst ein alkylirtes p-Diamin in die entsprechende Thiosulfonsäure:



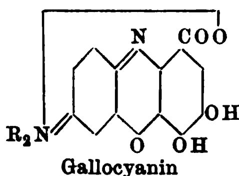
übergeführt und diese dann gemeinsam mit einem Monamin oxydirt[3]). Diese Thiosulfonsäuren geben durch Reduction, unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, Mercaptane, welche ihrerseits durch Oxydation in Disulfide übergehen:



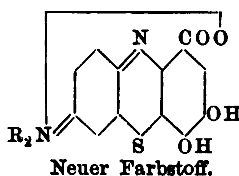
Diese Verbindungen können gleichfalls zur Darstellung von Methylenblau benutzt werden. R. Nietzki benutzte sie zur Darstellung beizenziehender Thioninfarbstoffe, und zwar durch gemeinsame Oxydation mit Gallussäure und analogen Körpern, wie Tannin und Gallaminsäure. Die aus den letzteren beiden Verbindungen entstehenden Farbstoffe scheinen mit den aus Gallussäure erhaltenen identisch zu sein; es ist daher anzunehmen, dafs jene Körper im Laufe der Reaction zunächst in Gallussäure übergehen. — Die neuen Farbstoffe lassen sich übrigens auch nach einer dem älteren Methylenblauverfahren analogen Methode darstellen. Sie besitzen zugleich schwach basischen und schwach sauren Charakter und bilden sowohl mit Mineralsäuren als mit Alkalien leicht lösliche Salze. Essigsäure scheidet aus den letzteren, Natriumacetat aus ersteren den freien Farbstoff in bronzeglänzenden, in Wasser schwer löslichen Krystallen ab. — Die Farbstoffe erzeugen auf Chrom- und Aluminiumbeize violette bis blaue Färbungen. Die Chromlacke sind durch grofse Widerstandsfähigkeit gegen Seife, Walke und Licht ausgezeichnet. — Was die Constitution dieser Körper betrifft, so sind sie wohl als die schwefelhaltigen Analogen des Gallocyanins zu betrachten:

---

[1]) Lehne's Färberztg. 1893/94, S. 261. — [2]) D. R.-P. 73556 v. 8. Febr. 1893; 76923 v. 2. Nov. 1893. — [3]) Jahrb. 2 (1892), 471.



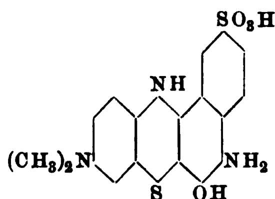
Gallocyanin



Neuer Farbstoff.

Hierfür spricht sowohl die Bildungsweise, wie die Eigenschaften und das chemische Verhalten.

Zur Gruppe des Methylenblau gehört ferner das sogenannte Brillantalizarinblau G der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]). Es entsteht aus der durch Oxydation von Dimethyl-p-Phenylendiamin in Gegenwart von Aluminiumthiosulfat erhaltenen Thiosulfonsäure durch Combination mit 1-Amido-2-Naphtol-6-Sulfosäure (Eikonogen). Die Leukoverbindung des Brillantalizarinblau dürfte hiernach der Formel

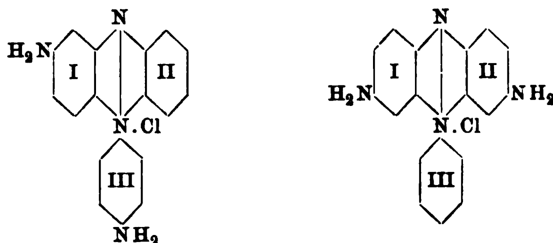


entsprechen. — Der Farbstoff fixirt sich — in Folge der orthogestellten OH- und NH_2-Gruppe — auf chromirter Wolle und kann auch im Baumwolldruck verwendet werden [2]).

Die Frage nach der Constitution der Safranine [3]) ist im vergangenen Jahre von verschiedenen Seiten erörtert worden. Während diesen Farbstoffen bis vor Kurzem allgemein eine unsymmetrische Constitution zugeschrieben wurde, sind neuerdings einige Thatsachen aufgefunden worden, welche mehr für einen symmetrischen Bau des Safraninmoleküls zu sprechen scheinen. An dem Beispiele des Phenosafranins, des einfachsten Vertreters der Gruppe, werden diese beiden Anschauungen durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

---

[1]) H. Erdmann, Chem. Ind. 17, 334. — [2]) Vergl. die naphtalinhaltigen Thioninfarbstoffe von L. Cassella u. Co., Jahrb. 3 (1893), 475, welche auch zum Theil Beizen anfärben. — [3]) Jahrb. 3 (1893), 481 ff.



C. Ris[1]) hat nun neuerdings einige Beobachtungen mitgetheilt, welche er als ein weiteres Argument zu Gunsten der symmetrischen Safraninformel betrachtet. Indem er nämlich verschiedene Indamine, statt mit einem Monamin, mit p-Amidoacetanilid, $C_6H_4.NH_2.NHC_2H_3O$ zusammen oxydirte, gelangte er zunächst zu Safraninen, welche aufser den beiden primären Amidgruppen noch einen Acetamidrest, NHC_2H_3O enthielten; diese lieferten dann durch Abspaltung der Acetylgruppe Amidosafranine, welche gegenüber den gewöhnlichen Safraninen nicht zwei, sondern drei Amidgruppen enthalten. Auffallenderweise sind nun nicht nur die zunächst gebildeten Acetylderivate, sondern auch die entacetylirten Verbindungen den gewöhnlichen Safraninen durchaus ähnlich: sie zeigen genau dieselben Farbentöne, geben wie diese mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Lösung, welche durch Wasserzusatz über Blau in Roth übergeht. — Die Annahme der unsymmetrischen Safraninformel führt nun zu dem Schlusse, dafs bei den neuen Farbstoffen die dritte Amidogruppe in den noch nicht amidirten Benzolrest (II) des Phenazinkernes eintritt. Da dieser letztere wesentlich die Färbeigenschaften bedingt, so wäre nach allen Erfahrungen durch den Eintritt einer neuen Amidogruppe in denselben eine wesentliche Veränderung des Farbstoffcharakters zu erwarten. — Ist dagegen das Safraninmolekül symmetrisch constituirt, so müssen die amidirten Safranine die dritte Amidogruppe in dem, an den fünfwerthigen Stickstoff gebundenen, alkylirend wirkenden Phenylrest (III) enthalten, also nicht in dem chromogenen Phenazinkern. Verfasser erklärt hieraus den negativen Einflufs der dritten NH_2-Gruppe auf den Farbstoffcharakter der Safranine. — Inzwischen sind einige weitere die Safraninfrage betreffende Arbeiten publicirt worden, über welche aber erst im nächsten Jahre berichtet werden kann.

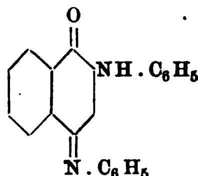
Hinsichtlich der Safranine ist noch zu berichten, dafs das Tetraäthylphenosafranin seit einiger Zeit von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. unter dem

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), 3318.

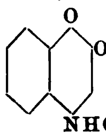
Namen Irisviolett in den Handel gebracht wird[1]). Es erzeugt auf Seide im gebrochenen Seifenbade fluorescirende Färbungen.

Auf dem Gebiete der Induline sind diesmal nur wenige Arbeiten zu verzeichnen. Bereits oben (S. 487) wurde erwähnt, dafs M. Böniger aus der von ihm untersuchten 1, 2-Naphtochinon-4-Sulfosäure durch Umsetzung mit 2 Mol. Anilin das Anilidonaphtochinonanil:



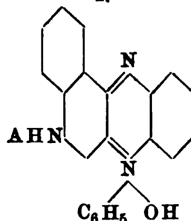
erhielt, und dafs die genannte Säure zufolge dieser Umsetzung leicht in Rosinduline übergeführt werden kann. Verfasser führt insbesondere die leicht löslichen Induline an, welche aus dem Umsetzungsproducte mit p-Phenylendiamin und Dimethyl-p-Phenylendiamin beim Verschmelzen mit p-Phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure entstehen. Dieselben unterscheiden sich kaum von den aus Amidoazobenzol und p-Phenylendiamin erhältlichen[2]), unter den Bezeichnungen Paraphenylenviolett und Paraphenylenblau von Dahl u. Co. in den Handel gebrachten patentirten Producten und färben wie diese gebeizte Baumwolle in violetten bis graublauen Tönen.

F. Kehrmann[3]) erhielt aus 4-Acetamino-1,2-Naphtochinon:

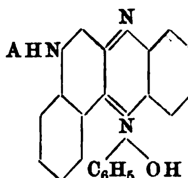


und Phenyl-o-Phenylendiamin, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$ zwei isomere Azoniumbasen, denen die folgenden Formeln zugeschrieben werden:

I.



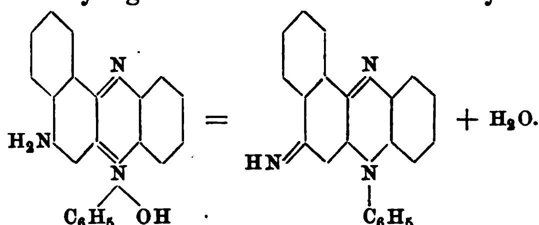
II.



---

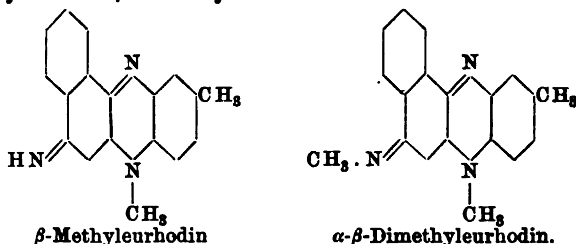
[1]) Mittheil. des Technol. Gewerbemus. Wien 4, 258. — [2]) S. Jahrb. 1 (1891), 473. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), 3348.

Die Base I geht durch Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Verlust des Acetyls glatt in **Rosindulinchlorhydrat** über:



Diese interessante Umsetzung entspricht genau der im vorigen Jahre von O. Fischer und E. Hepp ausgeführten Umwandlung des Aposafranins in Benzolindulin[1]), wonach die Bemerkung Kehrmann's, es sei durch die von ihm mitgetheilte Reaction „zum ersten Male der schon lange vorausgesetzte Zusammenhang zwischen Safraninen und Indulinen bestimmt nachgewiesen", berichtigt werden mufs.

Zur Darstellung neuer, am Azinstickstoff alkylirter Induline, über welche vor zwei Jahren berichtet wurde[2]), hat die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. mehrere Zusatzpatente genommen[3]). Erwähnt seien die als α-β-Dimethyl- bezw. β-Methyleurhodin bezeichneten Verbindungen:



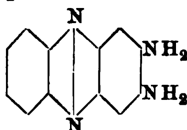
β-Methyleurhodin α-β-Dimethyleurhodin.

Beide färben Seide und tannirte Baumwolle orangeroth. — Ein Amido-β-Methyleurhodin, welches z. B. durch Condensation von Naphtochinondichlorimid mit Methyl-m-Toluylendiamin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}HCH_3$ erhalten wird, färbt bedeutend blauer als β-Methyleurhodin. — Auch auf die Darstellung von Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylirten Induline wurden von der genannten Firma mehrere Patente genommen[4]).

Zu den Chinonimidkörpern gehört auch eine eigenthümliche Classe von Farbstoffen, welche schon vor längerer Zeit ziemlich

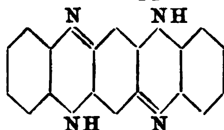
[1]) Jahrb. 3 (1893), 482 f. — [2]) Ibid. 2 (1892), 480 f. — [3]) D. R.-P. 77226 v. 2. Juli 1892; 77228 v. 16. Dec. 1892; 78222 v. 1. März 1894. — [4]) D. R.-P. 75017 v. 21. Juni 1892; 75929 v. 28. Juni 1892; 78043 v. 28. Juni 1892.

gleichzeitig von H. Caro und O. N. Witt entdeckt und von Ersterem mit dem Namen Fluorindine belegt worden sind. Sie entstehen einerseits durch Erhitzen von Azophenin[1]); andererseits aus dem Diamidophenazin:

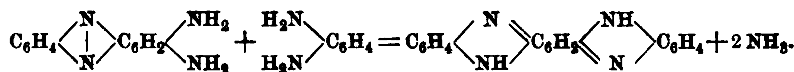


jener rothen krystallinischen Verbindung, welche von P. Griefs schon vor langer Zeit als Oxydationsproduct des o-Phenylendiamins beobachtet worden ist[2]), durch Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin. Auch noch durch andere Reactionen werden Fluorindine gebildet; insbesondere treten sie unter Umständen als Zwischenproducte in der Indulinschmelze auf. Es sind schwer lösliche, in Lösung rothviolette, in den Salzen grünblaue Farbstoffe von intensiv rother Fluorescenz.

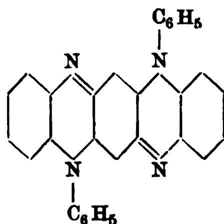
Die Constitution der Fluorindine war lange Zeit vollkommen unbekannt geblieben. Erst vor wenigen Jahren ist sie durch O. Fischer und E. Hepp[3]) aufgeklärt worden. Danach kommt dem einfachsten Vertreter der Gruppe die folgende Formel zu:



Die Entstehung dieses Körpers durch Vereinigung von Diamidophenazin und o-Phenylendiamin erfolgt unter Abspaltung von Ammoniak:

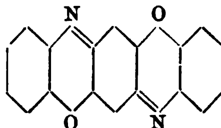


Das aus dem Azophenin entstehende Fluorindin entspricht der Formel



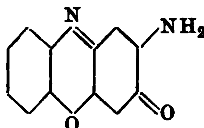
[1]) Jahrb. 1 (1891), 474. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5 (1872), 202. — [3]) Ibid. 23 (1890), 2789.

Durch Oxydation des o-Amidophenols, $C_6H_4 . OH . NH_2$, wird das dem einfachsten Fluorindin entsprechende Triphendioxazin:



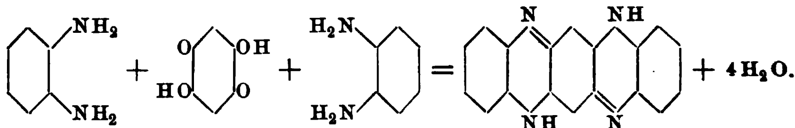
erhalten.

In einer neueren Untersuchung über Oxydation aromatischer o-Diamine und o-Amidophenole hat nun O. Fischer in Gemeinschaft mit O. Jonas weitere Beiträge zur Kenntnifs der hier in Betracht kommenden Reactionen geliefert[1]). Unter anderen erhielt er durch vorsichtige Oxydation von o-Amidophenol die dem o-Diamidophenazin bis zu einem gewissen Grade analoge Verbindung:



Am Schlusse der Abhandlung folgert der Verfasser aus seinen Untersuchungen, dafs die o-Diamine und o-Amidophenole der Benzolreihe eine unverkennbare Tendenz besitzen, zu zwei Molekülen unter Bildung von Phenazin- bezw. Phenoxazinringen zusammenzutreten, während die Naphtalinderivate dem gegenüber viel mehr zur Orthochinonbildung geneigt sind. „Es ist sehr auffallend, wie leicht z. B. o-Amidonaphtol die Stickstoffgruppe abspaltet, während die Amidogruppe im o-Amidophenol sehr fest sitzt. Daher stammt wohl auch die Schwierigkeit, o-Chinonderivate des Benzols in analoger Weise wie in der Naphtalinreihe zu gewinnen.“

Eine neue Synthese der Fluorindine ist von F. Kehrmann[2]) aufgefunden worden. Er erhielt den einfachsten Vertreter der Gruppe durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Dioxychinon:

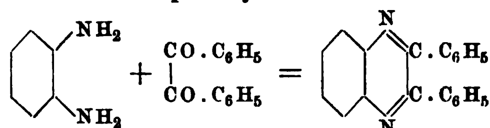


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), 2782. — [2]) Ibid 27 (1894), 3348.

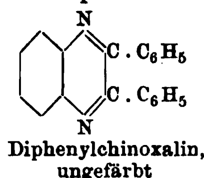
Verfasser erblickt in dieser Synthese eine Bestätigung der von O. Fischer und E. Hepp aufgestellten, kürzlich aber von R. Nietzki[1]) angezweifelten Fluorindinformel.

Alkylirte oder phenylirte Fluorindine erhielt die Chem. Fabrik Bettenhausen, Marquart u. Schulz in Cassel[2]) durch verschiedene Reactionen, welche im Principe mit der oben besprochenen Bildung der Fluorindine aus o-Diaminen und Diamidophenazinen übereinstimmen. Die am Azinstickstoff phenylirten Farbstoffe sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht direct verwendbar und müssen in Sulfosäuren übergeführt werden; die alkylirten Körper dagegen sind ziemlich wasserlöslich. Der Farbenton ist um so blauer, je mehr Alkyl und je weniger aromatisches Radical sie enthalten (sehr auffallend!).

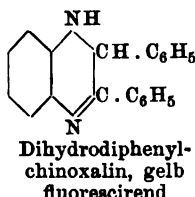
Die hydrirten Chinoxaline[3]) sind neuerdings von Hinsberg und F. König[4]) bearbeitet worden. Sie stellten zunächst das Dihydrodiphenylchinoxalin auf einem neuen Wege dar, indem sie zunächst durch Einwirkung von Benzil auf o-Phenylendiamin Diphenylchinoxalin bereiteten:



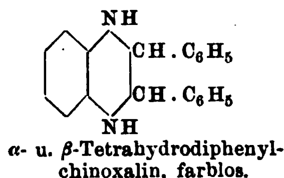
und dieses mittelst Zinnchlorür hydrirten. Das so gewonnene Product erwies sich als identisch mit der von O. Fischer dargestellten Verbindung. — Wird das Diphenylchinoxalin mit Natrium und Alkohol in der Wärme behandelt, so nimmt es vier Atome Wasserstoff auf. Es entstehen dabei zwei wahrscheinlich raumisomere Tetrahydrodiphenylchinoxaline, welche im Gegensatze zu der zweifach hydrirten Verbindung farblos sind. Da auch die nicht hydrirten Chinoxaline keine Farbe besitzen, so haftet also bemerkenswerther Weise der Farbstoffcharakter an den Zwischenproducten:



Diphenylchinoxalin, ungefärbt



Dihydrodiphenylchinoxalin, gelb fluorescirend

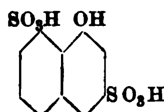


α- u. β-Tetrahydrodiphenylchinoxalin, farblos.

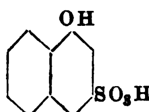
[1]) Chemie der organ. Farbstoffe, 2. Aufl., Berlin 1894, 231. Inzwischen erschienene neuere Arbeiten über die Fluorindine können erst im nächsten Jahre besprochen werden. — [2]) D. R.-P. 78601 v. 11. Juni 1893; 78852 v. 22. Juni 1893. — [3]) Jahrb. 1 (1891), 482 ff.; 2 (1892), 484. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), 2181.

Thiazolfarbstoffe.

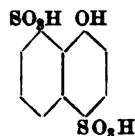
In einem Patente der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) wird darauf hingewiesen, dafs die Diazoverbindungen der Thiazolbasen, wie Dehydrothiotoluidin, mit α-Naphtolsulfosäuren im Allgemeinen nur unechte und technisch werthlose Farbstoffe liefern, dafs man dagegen bei Verwendung solcher α-Naphtolsulfosäuren, welche eine Hydroxyl- und eine Sulfogruppe in Metastellung enthalten, zu äufserst blauen und hervorragend echten Farbstoffen gelangt. Daraus erkläre sich auch die Bedeutung der unter dem Namen „Erika" bekannten Combination aus Dehydrothioxylidin und der sogenannten α-Naphtoldisulfosäure ε[2]). Die genannte Firma verwendet nun für derartige Combinationen die 1-Naphtol-3-Sulfosäure, und zwar besonders in Verbindung mit Dehydrothio-p-Toluidin, -m-Xylidin, -ψ-Cumidin und deren Sulfosäuren, ferner mit Primulin und der Primulinbase[3]). Die so erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Baumwolle blaurothe Töne von grofser Lichtechtheit und Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien. — Nach dem in dem angeführten Patente aufgestellten Principe müfsten die im vorigen Jahre[4]) erwähnten, mittelst der α-Naphtoldisulfosäure S bereiteten Thiazolfarbstoffe werthlos sein. Zur Erläuterung dieser Erörterungen mögen hier die Formeln der in Frage kommenden Säuren folgen:



Säure ε, 1, 3, 8

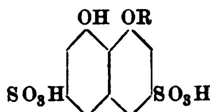


Säure 1, 3



Säure S, 1, 4, 8.

Dieselbe Firma[5]) erhielt auf analogem Wege durch Anwendung der monoalkylirten Chromotropsäure



rothe bis blaurothe Azofarbstoffe, welche auf ungebeizter Baumwolle klare alkali- und säureechte, im Vergleich mit Erika blauere Töne liefern.

Das im vorigen Jahre mitgetheilte, gleichfalls von derselben Firma herrührende Patent der Darstellung grüner bis grünschwarzer

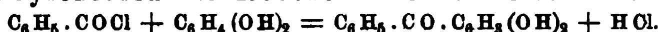
[1]) D. R.-P. 73349 v. 5. Febr. 1893. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 488. — [3]) Ibid. — [4]) Ibid. 3 (1893), 491. — [5]) D. R.-P. 73251 v. 26. Jan. 1893.

Disazofarbstoffe der Thiazolreihe [1]) wurde durch Einführung mehrerer neuer Componenten erweitert [2]).

Ueber die Darstellung schwefelhaltiger Basen aus p-Amidobenzylanilin, welche zur Erzeugung von Thiazolfarbstoffen benutzt werden können, ist in dem Abschnitte „Zwischenproducte der Theerindustrie" berichtet (S. 497).

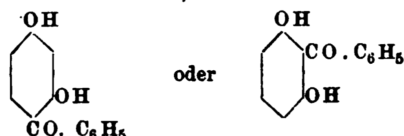
Oxyketonfarbstoffe.

Die Oxyderivate des Benzophenons [3]) sind im verflossenen Jahre von zwei Seiten studirt worden. A. Komarowsky und St. v. Kostanecki [4]) beschäftigten sich mit denselben besonders in Rücksicht auf ihre unzweifelhaften Beziehungen zu gewissen gelben Pflanzenfarbstoffen. In erster Linie schienen ihnen diejenigen Oxyketone von Interesse zu sein, welche einen Resorcin- oder Phloroglucinkern enthalten, da diese beiden Phenole am häufigsten bei der Spaltung von Pflanzenfarbstoffen (vornehmlich mittelst der Kalischmelze) erhalten worden sind. Sie untersuchten zunächst das schon von O. Döbner [5]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Resorcin erhaltene Benzoresorcin:



$$C_6H_5.COCl + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2 + HCl.$$

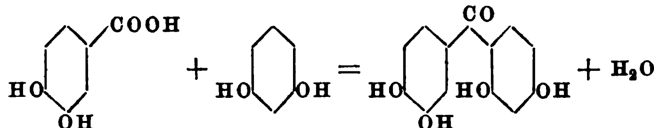
Die Verfasser verbesserten zunächst die Darstellung dieses Körpers, indem sie fanden, dafs er — ebenso wie das als Alizaringelb technisch hergestellte Trioxybenzophenon aus Benzoylchlorid und Pyrogallol — in wässeriger Lösung bereitet werden kann. Sie discutirten dann die Constitution, für welche eine der beiden Formeln



in Betracht kommt, und zeigten, dafs die erstere, welche von vornherein die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich hat, thatsächlich auch zutrifft. — Das Benzoresorcin ist übrigens kein Farbstoff, wie nach der Stellung der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppen auch nicht zu erwarten ist. — Die Verfasser stellten dann noch mehrere Tri- und Tetraoxybenzophenone dar, unter denen eine aus Protocatechusäure und Resorcin nach dem Schema

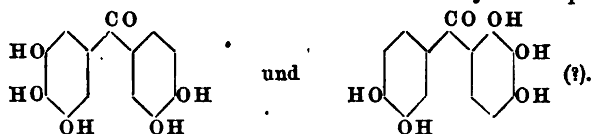
---

[1]) Jahrb. 3 (1893), 491. — [2]) D. R.-P. 74059 v. 6. April 1892; 74060 v. 22. April 1892. — [3]) Jahrb. 1 (1891), 486; 2 (1892), 490; 3 (1893), 491. — [4]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1997. — [5]) Lieb. Ann. d. Chem. 210 (1881), 256.



entstehende Verbindung in ihren Eigenschaften dem im Gelbholze vorkommenden Maklurin nahe steht. Letzteres wird von den Verfassern als ein Pentaoxybenzophenon, $C_{13}H_5O(OH)_5$ angesprochen [1]). Das synthetisch erhaltene Tetraoxybenzophenon färbt — offenbar in Folge der in Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppen — Beizen ähnlich dem Maklurin, doch etwas schwächer als dieses.

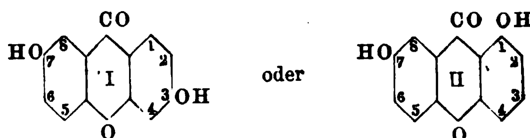
Das letztgenannte Tetraoxybenzophenon ist auf demselben Wege auch von E. Nölting und A. Meyer [2]) dargestellt worden; in analoger Weise erhielten dieselben aus Gallussäure und Brenzkatechin einerseits, aus Protokatechusäure und Pyrogallol andererseits die beiden Pentaoxybenzophenone:



Alle drei färben Aluminiumbeize gelb, Chrom oliv, Eisen schwarzgrün.

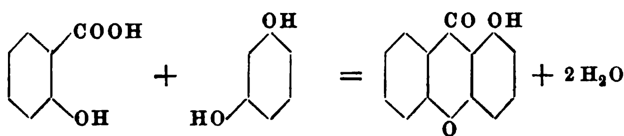
Mit den Oxybenzophenonen in naher Beziehung steht das Xanthon und die Oxyxanthone; dieselben sind, wie in den letzten Jahren, so auch diesmal wieder Gegenstand eifriger Bearbeitung gewesen. Auch hier hat zum Theil die vermuthete Verwandtschaft mit den gelben Pflanzenfarbstoffen den Antrieb gegeben.

Zunächst ist eine Untersuchung über das Euxanthon zu erwähnen. Dieser merkwürdige gelbe Farbstoff wurde zuerst von C. Graebe aus Hydrochinoncarbonsäure und β-Resorcylsäure, später von St. v. Kostanecki und B. Nefsler aus Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin erhalten, wonach ihm eine der beiden folgenden Formeln zukommen mufste [3]):

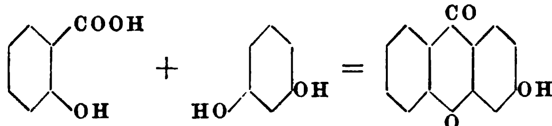


[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1996; siehe auch den Abschnitt Farbstoffe unbekannter Constitution, S. 564, f. — [2]) Bull. soc. ind. de Mulhouse, 18. Juni 1894; Chem.-Ztg. 18, 1094. — [3]) Jahrb. 1 (1891), 491 f.

St. v. Kostanecki[1]) hebt nun hervor, dafs die von ihm bei der Untersuchung der Oxyxanthone gemachten Erfahrungen sich besser mit der Formel II, als mit der früher angenommenen Formel I in Einklang bringen lassen. Derselbe hat dann weitere Thatsachen zur Beurtheilung dieser Frage ermittelt. Zunächst wurde festgestellt, dafs bei der Paarung der Salicylsäure mit Resorcin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid der Salicylsäurerest mit Vorliebe zwischen die beiden Hydroxyle eingreift, so dafs das 1-Oxyxanthon als Hauptproduct auftritt, während das isomere 3-Oxyxanthon in verhältnifsmäfsig sehr geringer Menge entsteht:



Hauptreaction,



Nebenreaction.

Diese Erfahrungen fanden ihre Bestätigung an einer Reihe von Condensationen, welche einerseits mit Resorcin und den der Salicylsäure homologen Kresotinsäuren, andererseits mit Salicylsäuren und den Homologen des Resorcins, dem Orcin und Kresorcin ausgeführt wurden. In allen Fällen treten die 1-Oxyxanthone als Hauptproduct, die 3-Derivate aber nur in untergeordneter Menge auf.

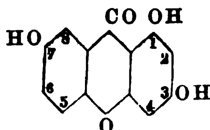
Verfasser hat es nun sehr wahrscheinlich gemacht, dafs auch die Oxysalicylsäuren bei der Condensation mit Resorcin sich analog verhalten. Hierdurch gewinnt derselbe Schlufs auch für die Vereinigung der Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin, und somit die Formel II für das Euxanthon sehr an Wahrscheinlichkeit. Mit dieser Formel ist auch das Verhalten des Euxanthons bei der Methylirung im Einklang. Wie bereits früher[2]) angeführt, ist die in der 1-Stellung befindliche Hydroxylgruppe der Oxyxanthone unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht zu alkyliren, während dies bei den Hydroxylen in anderer Stellung leicht gelingt. Hiernach war zu erwarten, dafs das Euxanthon, falls ihm die Formel I zukommt, einen Dimethyläther geben müsse, während die Formel II

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1989. — [2]) Jahrb. 3 (1893), 497.

unter den üblichen Bedingungen die Bildung eines Monomethyläthers voraussehen läfst. Der Versuch hat auch hier im Sinne der Formel II entschieden: es wurde ein Monomethyläther, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)OH$ erhalten.

Das Gentisëin ist ein Trioxyxanthon, über dessen Synthese durch St. v. Kostanecki und J. Tambor schon im letzten Jahre berichtet wurde [1]). Nach den ausführlicheren Mittheilungen der Genannten [2]) kommt ihm die Constitutionsformel



zu. Unerwarteter Weise färbt es, obwohl es keine Hydroxylgruppen in o-Stellung enthält, Aluminiumbeize gelb an.

Weiter hat v. Kostanecki gemeinsam mit E. König eine Anzahl von Bromderivaten der Oxyxanthone dargestellt, um diese dadurch besser charakterisiren und mit den gelben Pflanzenfarbstoffen, welche oft krystallisirende Bromverbindungen geben, vergleichen zu können [3]). Es hat sich dabei gezeigt, dafs die Oxyxanthone besonders — aber nicht ausnahmslos — zur Bildung von Dibromderivaten geneigt sind. — Auch eine Anzahl von Benzoylverbindungen der Oxyxanthone wurden dargestellt und beschrieben.

Zu den Xanthonderivaten scheint nach einer Untersuchung von E. Schunck und L. Marchlewski [4]) auch das Datiscin zu gehören, bezw. das durch Spaltung daraus zu erhaltende Datiscetin. Das Datiscin kommt in den Blättern von Datisca cannabina, einer im südlichen Frankreich namentlich zum Gelbfärben der Seide verwendeten Pflanze, vor. Es wurde 1816 von Braconnot entdeckt und 1856 von Stenhouse näher untersucht. Das Datiscin ist ein Glycosid; seine Zusammensetzung entspricht nach Schunck und Marchlewski der Formel $C_{21}H_{24}O_{11}.2H_2O$. Es zerfällt in Rhamnose und Datiscetin; die Formel des letzteren ist $C_{15}H_{12}O_6$. Hiernach ist die Spaltung des Glycosids ein einfacher Zerfall ohne Aufnahme von Wasser:

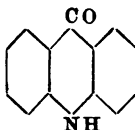


Die weiteren Untersuchungsergebnisse lassen vermuthen, dafs das Datiscetin der Dimethyläther eines Tetraoxyxanthons, $C_{13}H_4O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ ist.

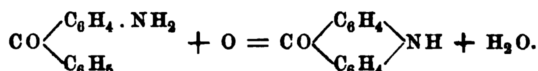
[1]) Jahrb. 3 (1893), 497. — [2]) Monatsh. f. Chem. 15, 1. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1994. — [4]) Lieb. Ann. d. Chem. 277 (1893), 261; 278 (1894), 346.

Von allgemeinerem Interesse für die Kenntnifs der Oxyxanthone sind schliefslich einige Bemerkungen von J. Herzig[1]), welcher noch einmal und im Zusammenhange auf die schon mehrfach hervorgehobene[2]) Thatsache hinweist, dafs die Carbonylgruppe des Xanthons die Aetherificirbarkeit der in o-Stellung befindlichen OH-Gruppe beeinträchtigt.

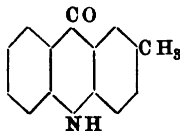
Dem Benzophenon und Xanthon nahe steht das Akridon[3]):



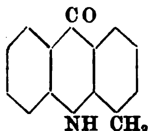
Dasselbe wurde von C. Graebe und F. Ullman[4]) auf einem neuen synthetischen Wege erhalten, nämlich durch Erhitzen von o-Amidobenzophenon mit Bleioxyd:


$$CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right. + O = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle NH + H_2O.$$

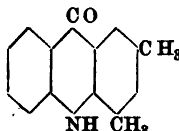
Im Anschlufs an die vor zwei Jahren (l. c.) besprochene Akridonsynthese mittelst Phenylanthranilsäure hat C. Graebe[5]) in Gemeinschaft mit mehreren Schülern zwei Mono- und ein Dimethylakridon dargestellt:



2-Methylakridon



4-Methylakridon



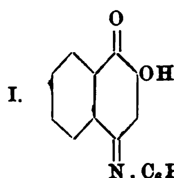
2, 4-Dimethylakridon

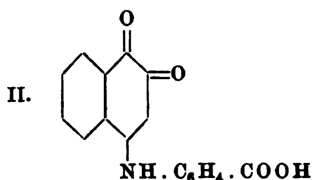
und dieselben durch Reduction in die entsprechenden Methylakridine übergeführt.

Zu einem Dioxy-Naphtakridon gelangten K. Lagodzinski und D. Hardine[6]) im Verlaufe einer interessanten Untersuchung über die Einwirkung von Anthranilsäure, $1,2\text{-}C_6H_4.NH_2.COOH$ auf β-Naphtochinon einerseits und die von M. Böniger kurz zuvor erhaltene 1,2-Naphtochinon-4-Sulfosäure[7]) andererseits. Es entstehen dadurch zwei isomere Säuren, deren Constitution noch nicht völlig klar gelegt ist, und welche, wie es scheint, im Verhältnisse der Tautomerie zu einander stehen:

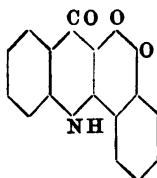
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2119. — [2]) Siehe u. a. Jahrb. 3 (1893), 497. — [3]) Ibid. 2 (1892), 107, 129, 491 f.; 3 (1893), 497. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3483. — [5]) Lieb. Ann. d. Chem. 279 (1894), 268. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3068; siehe auch D. A. Chardin, Chem.-Ztg. 18, 2063. — [7]) s. o. S. 486.

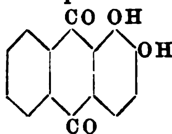
I. 

II. 

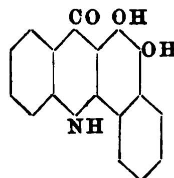
Die Säure II — als 1,2-Naphtochinon-4-Anthranilsäure bezeichnet — bildet mit besonderer Leichtigkeit ein Anhydrid:



welches, entsprechend der obigen Formel, den Namen 1,2-Naphtochinonakridon erhalten hat. Durch die Fähigkeit, mit o-Phenylendiamin ein gelb gefärbtes Azin zu bilden, ist es als o-Diketon charakterisirt. Durch Reduction geht es in die Dioxyverbindung über, welche in ihrer näheren Constitution durchaus dem Alizarin entspricht:



Alizarin



1, 2-Dioxy-3-4-Naphtakridon.

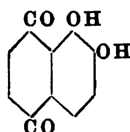
Auffallender Weise zeigt der Körper aber mit dem Alizarin keine Aehnlichkeit im chemischen Charakter; er verhält sich vielmehr wie ein Hydrochinonderivat: seine Alkalisalze werden schon an der Luft momentan unter Rückbildung des Chinons oxydirt. Daher gelingt es auch nicht, mit Beizen eine Färbung zu erzielen.

Das Naphtazarin ist von E. Schunck und L. Marchlewski[1]) untersucht worden. Dieser werthvolle, unter dem Namen Alizarinschwarz in der Färberei eingebürgerte Beizenfarbstoff wird aus dem 1,5-Dinitronaphtalin durch Einwirkung von Zink und concentrirter Schwefelsäure, oder von Schwefelsesquioxyd bereitet[2]). Liebermann[3]) hat es schon vor längerer Zeit als Dioxy-α-Naphtochinon, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$ charakterisirt. Die Genannten haben die Richtigkeit dieser Auffassung durch die Darstellung eines Dioxims, $C_{10}H_4(NOH)_2(OH)_2$, sowie durch

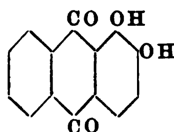
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 3462. — [2]) Siehe Jahrb. 2 (1892), 493; 3 (1893), 499. — [3]) Lieb. Ann. d. Chem. 162 (1872), 330.

Reduction zu dem entsprechenden Tetraoxynaphtalin, $C_{10}H_4(OH)_4$, bestätigt; letzteres wurde in Form des Acetates, $C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$ analysirt. Auf Grund seines Verhaltens ertheilen die Verfasser dem Naphtazarin die Formel $C_{10}H_4\overset{5,8}{O_2}(\overset{1,2}{OH})_2$.

Sie stützen sich hierbei wohl in erster Linie auf die Verwandtschaft mit dem Alizarin, welche besonders bei der Lackbildung zur Geltung kommt und in der angenommenen Formel einen befriedigenden Ausdruck findet:



Naphtazarin



Alizarin.

Als exact bewiesen konnte diese, übrigens auch früher schon sehr wahrscheinliche Anschauung immerhin noch nicht gelten. Seit der Abfassung dieses Berichtes sind aber weitere bestätigende Untersuchungen publicirt worden, welche im nächsten Jahre besprochen werden sollen.

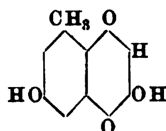
Auf das Naphtazarin bezieht sich ferner ein Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]), nach welchem dasselbe nicht nur aus 1,5-, sondern auch aus dem isomeren 1,8-Dinitronaphtalin bereitet werden kann. Durch Erhitzen des letzteren mit Schwefelsäure und einem Reductionsmittel wird zunächst ein Zwischenproduct erhalten, welches dann z. B. durch Kochen mit verdünnten Säuren in Naphtazarin übergeführt werden kann. — Das 1,8-Dinitronaphtalin entsteht bei der energischen Nitrirung des Naphtalins neben der isomeren 1,5-Verbindung; letztere ist das Hauptproduct. Der Vortheil der Anwendung des 1,8-Körpers soll darin bestehen, dafs er mit Schwefelsäure von 66° B. oder weniger die besten Resultate liefert, während es beim Arbeiten mit 1,5-Dinitronaphtalin vortheilhafter ist, eine stärkere Säure zu verwenden. — Die Bildung des Naphtazarins aus den beiden isomeren Dinitronaphtalinen bestätigt die Ansicht, dafs drei der substituirenden Gruppen die Stellung 1,5,8 zukommt. — Zu dem im Vorjahre besprochenen Verfahren der Naphtazarinbereitung[2]) erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) ein Zusatzpatent.

Die Carminsäure, über deren Bearbeitung durch W. v. Miller und G. Rohde im vorigen Jahre berichtet wurde[4]), ist von E. Schunck und L. Marchlewski[5]) weiter untersucht worden.

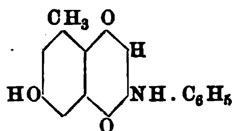
---

[1]) D. R.-P. 76922 v. 10. October 1893. — [2]) Jahrb. 3 (1893), 499. — [3]) D. R.-P. 77330 v. 27. Januar 1893. — [4]) Jahrb. 3 (1893), 493 ff. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 2979.

Ihnen ist es zuerst gelungen, diesen schönen Farbstoff in krystallisirter Form zu erhalten. Sie bestätigten ferner, dafs derselbe kein Glycosid ist. — Auf Grund der von W. v. Miller und Rohde aufgestellten Formel, welche die Carminsäure als Hydrat eines Methyldioxy-α-Naphtochinons erscheinen läfst, vermutheten die Verfasser, dafs dieselbe ein Anilid geben möchte:



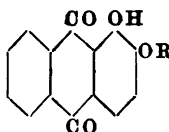
Methyldioxy-α-Naphtochinon



Anilid.

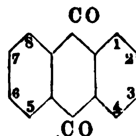
Ein Anilid wurde auch erhalten; es hatte aber nicht die erwartete Zusammensetzung $C_{17}H_{13}O_3N$, sondern $C_{17}H_{19}O_6N = C_{17}H_{13}O_3N + 3H_2O$. Die Art der Bindung dieser drei Wassermoleküle mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

Auf dem Gebiete der Anthrachinonderivate ist zunächst eine Arbeit von E. Schunck und L. Marchlewski[1]) über Krappfarbstoffe zu erwähnen. Das Alizarin giebt bei der Alkylirung nur Monoäther, $C_{14}H_6O_2.OR.OH$. Nach den von St. v. Kostanecki u. A. an den Oxyxanthonen gemachten Erfahrungen[2]) ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dafs die unangreifbare OH-Gruppe die in der Stellung 1 befindliche ist, so dafs den Alizarinmonoäthern die folgende Formel zukommt:

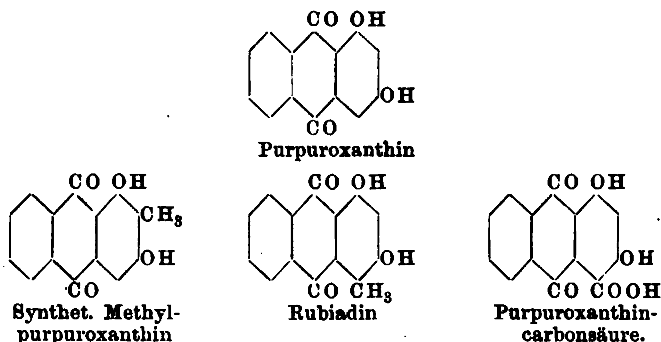


Die Verfasser beschrieben mehrere dieser Aether, sowie auch einige Derivate der Ruberythrinsäure. — Dieselben haben ferner ihre Untersuchung des Rubiadins[3]) fortgesetzt und für dasselbe die Formel $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H.\overset{1}{O}H.\overset{3}{O}H.\overset{4}{C}H_3$ wahrscheinlich gemacht[4]). Durch Condensation von Benzoësäure und

[1]) Journ. Chem. Soc. 1894, 1, 182. — [2]) Jahrb. 3 (1893), 497. — [3]) Ibid. 3 (1893), 497. — [4]) Man kann zweckmäfsig für die Bezeichnung der Anthrachinonderivate ein analoges Schema benutzen, wie bei den Naphtalin- und Xanthonkörpern:



m-Dioxy-p-Toluylsäure haben sie eine isomere Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H.\overset{1}{O}H.\overset{3}{O}H.\overset{2}{C}H_3$ erhalten. Beide Körper sind Homologe des im Krapp enthaltenen Purpuroxanthins und werden deshalb von den Verfassern als Methylpurpuroxanthine bezeichnet. Das Rubiadin selbst halten sie für die Muttersubstanz der Purpuroxanthincarbonsäure. Die Beziehungen dieser Körper ergeben sich aus den folgenden Formeln:



Purpuroxanthin

Synthet. Methylpurpuroxanthin — Rubiadin — Purpuroxanthincarbonsäure.

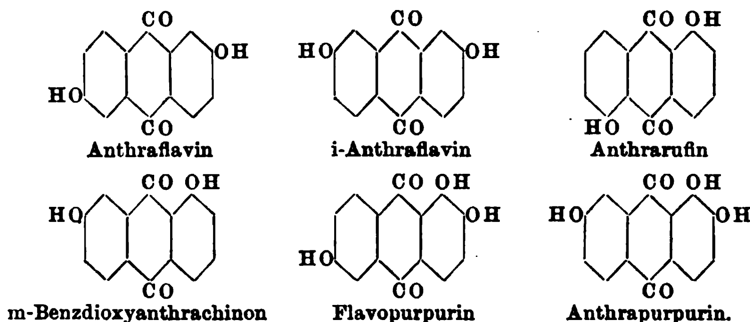
Eine gröfsere Untersuchung über Oxyanthrachinone veröffentlichte ferner H. Offermann[1]). Er studirte zunächst den Condensationsvorgang, welchem die m-Oxybenzoësäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure unterliegt und welcher bekanntlich zu den drei dem Alizarin isomeren Dioxyanthrachinonen, dem Anthraflavin[2]), dem Metabenzdioxyanthrachinon und dem Anthrarufin führt. Aus 100 g Oxybenzoësäure erhielt er 43,4 g Anthraflavin, 4,6 g Metabenzdioxyanthrachinon und 2,0 g Anthrarufin. — Ein Versuch, das Anthraflavin durch die Kalischmelze zu spalten, führte zu keinem Resultate. Auch Metabenzdioxyanthrachinon liefs sich durch dieses Mittel nicht spalten, sondern wurde nur zu Trioxyanthrachinon oxydirt: bei mäfsiger Temperatur entstand Anthrapurpurin, bei höherer auffallenderweise ein bisher unbekanntes Isomeres. — Es wurden nun die α- und β-Anthrachinondisulfosäuren, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$, welche in der oxydirenden Natronschmelze Anthra- bezw. Flavopurpurin geben, mit Kalinatron verschmolzen und im ersteren Falle m- und p-Oxybenzoësäure, 1, 3- bezw. 1, 4-$C_6H_4.OH.COOH$, Protokatechusäure, $C_6H_3.\overset{4}{O}H.\overset{3}{O}H.\overset{1}{C}OOH$, und wie es scheint, $C_6H_3.\overset{3}{O}H.\overset{2}{O}H.\overset{1}{C}OOH$ erhalten. Die β-Anthrachinondisulfosäure

---

[1]) Lieb. Ann. d. Chem. 280 (1894), 1. — [2]) Dieser Körper wird gewöhnlich überflüssigerweise Anthraflavinsäure genannt.

liefert in der Kalischmelze bei niederer Temperatur Anthrapurpurin, bei höherer das isomere Metabenztrioxyanthrachinon; in letzterem Falle erfolgt zugleich eine Spaltung in m-Oxybenzoësäure und Protocatechusäure.

Auf Grund dieser Thatsachen, sowie einiger weiterer Erörterungen, deren Einzelheiten hier zu weit führen würden, stellt Verfasser die folgenden, zum Theil übrigens schon früher vermutheten Constitutionsformeln auf[1]):



Die Formeln lassen deutlich erkennen, wie Anthra- und i-Anthraflavin bei der oxydirenden Schmelze der α- und β-Anthrachinondisulfosäure als Zwischenproducte auftreten können: Anthraflavin geht dabei in Flavopurpurin, i-Anthraflavin in Anthrapurpurin über.

Von neuen Anthrachinonderivaten sind zunächst das Chlor- und Bromalizarin, $C_{14}H_5ClO_2(OH)_2$ bezw. $C_{14}H_5BrO_2(OH)_2$ zu erwähnen, welche die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]) aus der gewöhnlichen Alizarinsulfosäure, $C_{14}H_5O_2 . \overset{3}{S}O_3H(\overset{1,2}{O}H)_2$ durch Behandeln mit Chlor bezw. Brom oder mit Chlor bezw. Brom entwickelnden Mischungen erhielten. Die so gewonnenen substituirten Alizarine verhalten sich in den Färbungen ähnlich wie Alizarin, zeichnen sich aber durch gröfsere Walk- und Lichtechtheit aus.

Bezüglich der höher hydroxylirten Anthrachinonfarbstoffe, welche als Alizarin-Bordeaux und Cyanine seit einigen Jahren aufgetreten sind und schnell Bedeutung erlangt haben[3]), ist besonders hervorzuheben, dafs die Bildung der Cyanine auch durch elektrolytischen Sauerstoff herbeigeführt werden kann[4]). Die als Ausgangsmaterial dienenden Anthrachinonderivate

---

[1]) S. auch Kap. Organ. Chemie. — [2]) D. R.-P. 77179 v. 13. Aug. 1893. — [3]) Jahrb. 1 (1891), 488; 2 (1892), 495; 3 (1893), 503 ff. — [4]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 74353 v. 19. Juni 1892.

werden zu diesem Zwecke in concentrirter oder rauchender Schwefelsäure gelöst und der Strom durch diese Lösung hindurchgeschickt. Im ersteren Falle entstehen direct die betreffenden Polyoxyanthrachinone, im letzteren werden diese zugleich sulfurirt; durch Abspaltung der Sulfogruppe können dann aber die Cyanine selbst leicht gewonnen werden. So wird z. B. Alizarinbordeaux, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ in concentrirter Schwefelsäure gelöst, bei 20 bis 50° durch den elektrischen Strom glatt in Alizarinpentacyanin, $C_{14}H_3O_2(OH)_5$, und dieses dann weiter in Hexaoxyanthrachinone, $C_{14}H_2O_2(OH)_6$, übergeführt. Aus Anthrachinon, Alizarin, Purpurin und Flavopurpurin erhält man in gleicher Weise das Hexaoxyanthrachinon des D. R.-P. 64418, aus Anthrapurpurin das Alizarinhexacyanin des D. R.-P. 66153.

Im vorigen Jahre wurde über die als Anthradichinone bezeichneten Körper berichtet, welche als Zwischenproducte bei der Bildung der Cyanine aus den niedriger hydroxylirten Verbindungen auftreten und unter gewissen Bedingungen isolirt werden können[1]). Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) haben nun weiter auch die durch Einwirkung von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinone entstehenden stickstoffhaltigen Farbstoffe[3]) durch Oxydation in analoge Verbindungen übergeführt. Die Reaction ist die Umkehrung der im letztjährigen Berichte erwähnten, durch welche zunächst die Anthradichinone dargestellt und diese dann durch Ammoniak in Amidoderivate übergeführt werden; vermuthlich gehen aus beiden theilweise dieselben Farbstoffe hervor.

Eine Anzahl von Patenten beschäftigt sich mit den Nitroderivaten der Oxyanthrachinone oder nimmt doch diese zum Ausgangspunkte. Vor zwei Jahren wurde über eine neue Darstellung des α-Nitroalizarins mittelst benzoylirten Alizarins berichtet[4]). Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[5]) haben nun neuerdings gefunden, dafs das α-Nitroalizarin glatt entsteht, wenn Alizarin, in rauchender Schwefelsäure gelöst, mit der molekularen Menge Salpetersäure behandelt wird; beim Nitriren in concentrirter, nicht rauchender Schwefelsäure wird fast nur β-Alizarin gebildet. — Auch der Arsensäureester des Alizarins liefert beim Nitriren α-Nitroalizarin, und ebenso werden die Arsensäureester des Flavopurpurins, des Anthrapurpurins und des Alizarinbordeaux durch Salpeterschwefelsäure in ihre α-Nitroderivate übergeführt[6]). — Werden die durch Reduction aus diesen Körpern

[1]) Jahrb. 3 (1893), 504 ff. — [2]) D. R.-P. 73942 v. 20. Jan. 1892. — [3]) Jahrb. 2 (1892), 496; 3 (1893), 506. — [4]) Ibid. 2 (1892), 494. — [5]) D. R.-P. 74431 v. 21. Aug. 1892. — [6]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 74598 v. 31. Jan. 1893.

entstehenden α-Amidoverbindungen alkylirt, so entstehen neue Farbstoffe, welche Beizen in blaueren Tönen anfärben, als die Ausgangsproducte [1]).

β-Nitroalizarin entsteht nach einem Patente der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer a. Co. in Elberfeld [2]) glatt und quantitativ, wenn der Borsäureester des Alizarins in schwefelsaurer Lösung nitrirt wird. Diesen Ester erhält man einfach durch Eintragen von Borsäure in eine Lösung von Alizarin in concentrirter Schwefelsäure. Flavopurpurin, Anthrapurpurin und Alizarinbordeaux werden bei analoger Behandlung gleichfalls in ihre β-Nitroderivate übergeführt. Eine Sulfosäure des α-Nitroalizarins erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [5]) aus der Anthrachinon-α-Disulfosäure, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$ durch Ueberführen derselben in Alizarinsulfosäure, $C_{14}H_5O_2.SO_3H(OH)_2$ Benzoyliren und darauf folgendes Nitriren.

Das im vorigen Jahre [4]) besprochene Anthracenblau-Patent der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ist durch mehrere Zusätze erweitert worden [5]). Zunächst konnte das beim Nitriren von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure entstehende Gemisch von Dinitroanthrachinonen durch Behandlung mit Lösungsmitteln in drei Isomere zerlegt werden. Eines derselben ist der Körper $(1)NO_2.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3.NO_2(8)$; die beiden anderen werden als α- und δ-Verbindung bezeichnet. Alle drei liefern beim Behandeln mit rauchender und dann mit concentrirter Schwefelsäure blaue Beizenfarbstoffe, die beiden letzteren etwas grünere als der 1, 8-Körper. — Statt des früheren Verfahrens können die genannten Dinitrokörper auch partiell reducirt und dann mit rauchender Schwefelsäure auf 130° erhitzt werden; oder sie werden direct mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Zink, Zinn, Eisen, Kohle, Schwefel etc. erhitzt. Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 175 bis 180° gehen sie in schwerer lösliche Farbstoffe über, welche chromgebeizte Wolle in grüneren Tönen färben. — Ueber Zusammensetzung und Constitution dieser Körper ist noch nichts bekannt.

Durch Einwirkung von methylalkoholischer Natronlauge auf Mono- und Dinitroanthrachinone erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [6]) die Aether der entsprechenden Oxy- und Dioxyanthrachinone.

---

[1]) D. R.-P. 75076 v. 25. Febr. 1893. — [2]) D. R.-F. 74562 v. 31. Jan. 1893. — [3]) D. R.-P. 74212 v. 5. Jan. 1893. — [4]) Jahrb. 3 (1893), 506. — [5]) D. R.-P. 72685 v. 5. Juni 1892; 76262 v. 9. Juni 1892; 76941 v. 14. Juni 1892; 77721 v. 24. Juli 1892. — [6]) D. R.-P. 75054 v. 16. Mai 1893; 77818 v. 12. Nov. 1893.

Aus dem technischen Dinitroanthrachinon, welches ein Gemenge mehrerer Isomeren ist (s. o.), entstehen hauptsächlich die Aether des Anthrarufins, 1, 5-$C_{14}H_6O_2(OH)_2$ und des Chrysazins (wahrscheinlich) 1, 6-$C_{14}H_6O_2(OH)_2$. Sie können durch Lösungsmittel getrennt werden.

Dieselbe Firma[1]) führte das Dinitroanthrachinon durch Erhitzen mit wässerigen Bisulfitlösungen unter Druck in Amidonitroanthrachinon, $C_{14}H_{16}O_2 . NO_2 . NH_2$ über.

Die Nitroderivate des Anthrachrysons, über dessen Verwendung als Farbstoff im vorigen Jahre berichtet wurde[2]), haben mehrere Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. zum Gegenstande[3]). Das durch Nitriren von Anthrachryson in schwefelsaurer Lösung erhältliche Tetranitroanthrachryson, $C_{14}(NO_2)_4O_2(OH)_4$ färbt chromgebeizte Wolle in kräftigen bordeauxbraunen und walkechten Tönen. Reducirt man es in alkalischer Lösung mit Schwefelammon, Traubenzucker, Eisenvitriol oder dergl., so erhält man einen krystallinischen Farbstoff, welcher chromirte Wolle walkecht grün färbt; saure Reductionsmittel liefern ein Product, welches chromgebeizte Wolle blaugrau bis blau und gleichfalls licht- und walkecht färbt. — Auch die Dinitroanthrachrysondisulfosäure, $C_{14}(NO_2)_2(SO_3H)_2O_2(OH)_4$ giebt durch Reduction neue Farbstoffe; der in alkalischer Lösung erhaltene zieht auf Chrombeize mit grüner Farbe, während in saurer Lösung ein rein blauer Beizenfarbstoff erhalten wird. Letzterer wird durch Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden in einen anderen Körper verwandelt, welcher Wolle in saurem Bade roth, auf Chrombeize dagegen kräftig blau färbt. Die saure Lösung kann auch nachträglich durch Metallbeizen modificirt werden und liefert z. B. mit Chromfluorid ein reines Blau. — Die besprochenen Farbstoffe sind vielleicht zum Theil mit dem Anthracenblau verwandt.

Die Alizarinfarbstoffe werden meist in Form 10- bis 20 proc. Pasten in den Handel gebracht. Für den Transport auf weitere Entfernungen, z. B. nach Rufsland, werden sie dagegen behufs Frachtersparnifs entwässert und als 100 proc. Pulver versandt. Da nun das vollkommen getrocknete Alizarin im Färbbade Verluste giebt, insofern ein Theil desselben sich der Auflösung und Fixirung auf der Faser entzieht, so war man genöthigt, das Product an Ort und Stelle — in den dortigen Filialen der deutschen Farben-

[1]) D. R.-P. 78772 v. 13. März 1894. — [2]) Jahrb. 3 (1893), 502 f. — [3]) D. R.-P. 72552 v. 29. Jan. 1893; 73605 v. 29. Nov. 1892; 73684 v. 2. April 1893; 75490 v. 7. Sept. 1893; 77720 v. 10. April 1894.

fabriken — durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen in 10- bis 20proc. Paste überzuführen. — Nach einer Mittheilung von C. J. Müller[1]) hat diese Umarbeitung seit etwa vier Jahren eine Einschränkung erfahren, da alle gröfseren Türkischrothfärbereien Alizarin als 100proc. Pulver kaufen und nur noch die Kattundruckereien theilweise solches in Teigform verwenden. Schon 1889 führte nämlich der Verfasser in den Fabriken der „Gesellschaft der Manufacturen Baranoff" die Methode ein, trockenes pulverisirtes Alizarin in einem Alkali zu lösen, diese Lösung ins Färbbad zu geben und darin das Alizarin durch eine geeignete Säure wieder auszufällen. Diese Methode soll sich rasch in den russischen Färbereien verbreitet haben. (Dabei ist natürlich jeder Ueberschufs an Säure sorgfältig zu vermeiden. Vielleicht ist das Erban-Specht'sche Färbeverfahren[2]) auf den Fall anwendbar.)

Die Untersuchung der Alizarinpasten kann nach Perkin[3]) auf colorimetrischem Wege erfolgen, wobei man die Lösung der Farbstoffe in kohlensaurem Alkali verwendet. Auch qualitative Prüfung ist auf diese Weise möglich, so dafs z. B. eine Beimischung von 3 bis 5 Proc. Anthrapurpurin zum Alizarin noch erkennbar sein soll.

W. P. Dreaper[4]) hat ein titrimetrisches Verfahren zur Gehaltsbestimmung der Alizarinfarbstoffe veröffentlicht, welches auf der Ausfällung derselben durch Kupfersulfat in kochender Barytlösung beruht.

Indigo.

Bezüglich der Erzeugung des Indigos aus der Pflanze liegt eine sehr merkwürdige Mittheilung von Schulte vor[5]), nach welcher die seit undenklichen Zeiten herbeigeführte Gährung nicht nur überflüssig, sondern schädlich für die Farbstoffbildung wäre. Der Genannte hat ein Patent für Indien genommen, nach welchem der Indigo mit Umgehung der Gährung erzeugt werden soll. Ein Quantum des nach seinem Verfahren hergestellten Productes ist bereits auf den Markt gekommen und günstig beurtheilt worden. Doch sind in jedem Falle nähere Angaben abzuwarten.

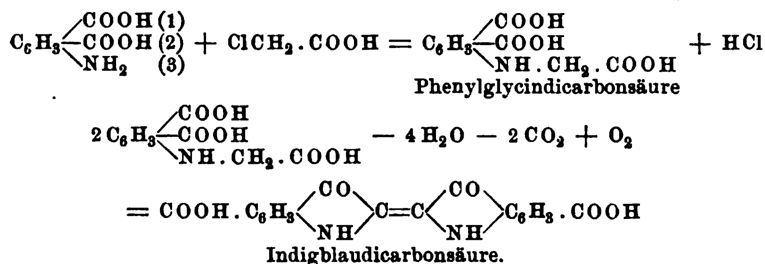
Die Bereitung der im vorigen Jahre[6]) erwähnten wasserlöslichen Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons, welche von der Firma Kalle u. Co. behufs Erzeugung von Indigblau auf der Faser in den Handel gebracht

---

[1]) Chem.-Ztg. 18 (1894), 1098. — [2]) Jahrb. 2 (1892), 517. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 13 (1894), 496; Lehne's Färberztg. 1893/94, S. 346. — [4]) Ibid. 1894/95, S. 44, nach Journ. Soc. Chem. Ind. und The Dyer and Col. Printer. — [5]) Ibid. 1893/94, S. 294. — [6]) Jahrb. 3 (1893), 509.

worden ist, wurde nun durch ein Patent der genannten Firma[1]) bekannt. Man erwärmt 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. Natriumbisulfit auf 50 bis 55°, wodurch fast augenblickliche Lösung erfolgt; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Paste von kleinen Kryställchen, welche in dieser Form, sowie nach dem Trocknen in kaltem Wasser leicht löslich sind.

Im Anschlusse an die vor drei Jahren besprochenen Indigosynthesen[2]) hat die Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[3]) ein Patent zur Darstellung von carboxylirten Indigofarbstoffen genommen. Wie aus Anthranilsäure und Chloressigsäure eine Phenylglycin-o-Carbonsäure erhalten wird, welche dann durch Kalischmelze und darauf folgende Oxydation Indigblau liefert, so gelangt man zu den neuen Farbstoffen von der 1, 2, 3-Amidophtalsäure aus auf demselben Wege:



Der Farbstoff scheidet sich aus der Lösung der Schmelze beim Ansäuern in blauen Flocken ab. Durch rauchende Schwefelsäure wird er sulfurirt; das so erhaltene Product ist dem Indigcarmin ähnlich, färbt aber mit viel grünerem Tone als dieser. — Die Indigblaudicarbonsäure aus der 1, 2, 3-Amidophtalsäure ist ihrer Bildung nach stellungsisomer mit der aus Nitroterephtalaldehydsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{CHO} . \overset{2}{NO_2} . \overset{4}{COOH}$, direct mittelst Aceton und Natronlauge oder nach vorheriger Ueberführung in Nitrophenylpropiolcarbonsäure, $C_6H_3 \begin{cases} C \equiv C . COOH \\ NO_2 \\ COOH \end{cases}$ vor längerer Zeit im Baeyer'schen Laboratorium dargestellten Verbindung[4]).

Eine neue Methode zur Bestimmung des Indigotins im Indigo ist von E. Donath und R. Strasser ausgearbeitet worden[5]). Sie wird von den Verff. als eine Modification des vor drei Jahren von Fr. Völler[6]) angegebenen Verfahrens be-

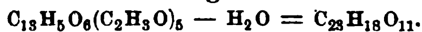
---

[1]) D. R.-P. 73377 v. 8. Jan. 1893. — [2]) Jahrb. 1 (1891), 494 ff. — [3]) D. R.-P. 73687 v. 11. Juni 1893. — [4]) W. Löw, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18 (1885), 947. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 11, 47. — [6]) Jahrb. 1 (1891), 498.

zeichnet, welches darin besteht, den Indigo zunächst durch Extraction mit verschiedenen Lösungsmitteln von fremden Begleitern zu befreien und im Rückstande dann den Stickstoffgehalt zu ermitteln; aus diesem wird durch Multiplication mit dem Factor 9,36 die Menge des Indigotins berechnet. — Die Genannten stellen gleichfalls zunächst annähernd reines Indigblau dar, bestimmen aber dessen Menge nach der Chamäleonmethode durch Titration in schwefelsaurer Lösung. Um eine sichere Grundlage für die Zulässigkeit dieses Modus procedendi zu gewinnen, stellten sie zunächst diejenigen Begleiter des Indigotins, welche hinsichtlich ihrer Wirkung auf Oxydationsmittel in erster Linie in Betracht kommen, nämlich Indigleim, Indigbraun und Indigroth, möglichst rein dar und untersuchten sie dann auf ihr Verhalten gegen Permanganat. Das Ergebnifs war, dafs Indigleim und Indigroth eine beträchtliche Reductionskraft besitzen, während das Indigbraun auf die Bestimmung des Indigotins mittelst Chamäleon nahezu keinen Einflufs ausübt. — Hiernach war es unerläfslich, die beiden ersteren vor der Titration zu entfernen, während das Indigbraun nicht berücksichtigt zu werden braucht. Demnach extrahirt man nach Vorschrift der Verff. den fein geriebenen Indigo zunächst in einem mit Asbestfilter versehenen Soxhlet-Szombathy'schen Extractionsapparate nach einander mit verdünnter Salzsäure und mit einer Mischung von 1 Thl. Aether und 4 Thln. Alkohol. Erstere entfernt den Indigleim, letztere das Indigroth. Die Sulfurirung wird gleich in demselben Apparate vorgenommen. Zu diesem Zwecke wird das Ablaufrohr desselben mit einem Asbestpfropfen verschlossen, Schwefelsäure hineingebracht, und der Apparat in einem sehr einfachen Luftbade $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang auf 80° erhitzt. Darauf werden die Indigblausulfosäuren in Lösung gebracht und die Titration in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Das Verfahren ist elegant und anscheinend zuverlässig; die Dauer einer Analyse nach demselben wird von den Verff. auf höchstens drei Stunden angegeben.

Farbstoffe unbekannter Constitution.

Das im Gelbholze vorkommende Maklurin ist von G. Ciamician und P. Silber[1]) untersucht worden. Sie erhielten aus demselben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Condensationsproduct, $C_{23}H_{18}O_{10}$, welches die Zusammensetzung eines Pentaacetylmaklurins weniger 1 Mol. Wasser aufweist:



$$C_{13}H_5O_6(C_2H_3O)_5 - H_2O = C_{23}H_{18}O_{11}.$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 1627.

Die Bildung eines Pentaacetates würde zu der Ansicht v. Kostanecki's, nach welcher das Maklurin ein Pentaoxybenzophenon ist, stimmen (s. o. S. 550); die Abspaltung von Wasser aus demselben wäre hiernach aber schwer zu erklären. Die Verff. neigen zu der Annahme, dafs dem Maklurin eine dem Cotoïn ähnliche Constitution zukomme; letzteren Körper hatten sie kurz vorher als Monomethyläther des Benzoylphloroglucins, $C_6H_5.CO.C_6H_2.OCH_3.(OH)_2$, also gleichfalls als ein Oxyderivat des Benzophenons charakterisirt.

Das im vorigen Jahre von St. v. Kostanecki studirte Chrysin[1]) ist von G. Darier[2]) bearbeitet worden. Derselbe bestätigte die Ansicht v. Kostanecki's, nach welcher das Chrysin zwei Hydroxylgruppen enthält, durch die nähere Untersuchung eines Dinitroderivates, $C_{15}H_8O_4(NO_2)_2$. Es wurde aus diesem ein Diacetat, $C_{15}H_6O_2(NO_2)_2(OC_2H_3O)_2$, sowie ein Kalium- und ein Calciumsalz, $C_{15}H_6O_2(NO_2)_2(OK)_2 + H_2O$, bezw. $C_{15}H_6O_2(NO_2)_2O_2Ca$ erhalten.

Die Untersuchungen über Brasilin[3]) sind fortgesetzt worden, und haben schätzbare Einzelheiten ergeben, welche aber die Constitutionsfrage ihrer Lösung noch immer nur wenig näher bringen. J. Herzig[4]) dehnte seine Arbeiten auch auf das Hämatoxylin aus. Dasselbe verhält sich insofern dem Brasilin ähnlich, als es zunächst eine Methylgruppe weniger aufnimmt, als zu erwarten wäre: es entsteht ein Tetramethylhämatoxylin, $C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_4$, welches ein Monoacetylderivat, $C_{16}H_9O_6(CH_3)_4.C_2H_3O$ liefert, und erst durch energischere Alkylirung mit concentrirter Kalilauge und Jodmethyl in Pentamethylhämatoxylin, $C_{16}H_9O_6(CH_3)_5$, übergeht.

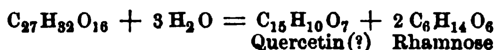
Seit einiger Zeit kommen Blauholzextracte in den Handel, welche den Farbstoff in Gestalt sehr kleiner, cantharidenfarbiger Krystallblättchen enthalten. Sie werden angeblich durch Verrühren von flüssigem Extract (30° B.) mit 5 Proc. seines Gewichtes an Natriumnitrit und Trocknen bei ca. 60° C. bereitet[5]).

Im Verlaufe einer gröfseren Untersuchung über die Bestandtheile der grünen Pflanzentheile beschäftigte sich E. Schunck gemeinsam mit E. Knecht und L. Marchlewski auch mit dem Farbstoffe der herbstlich gelb gefärbten Blätter, insbesondere der Rebenblätter[6]). Diese letzteren enthalten in Persien so viel eines gelben Farbstoffes, dafs sie dort zum Färben von Zeugen benutzt werden. Zur Untersuchung wurden französische und schweizerische Rebenblätter verwendet. Es zeigte sich, dafs

[1]) Jahrb. 3 (1893), 492. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 21, 1045. — [3]) Jahrb. 3 (1893), 510. — [4]) Monatsh. f. Chem. 15, 139. — [5]) Lehne's Färberztg. 1893/94, 247, 268. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27 (1894), 487.

sie den Farbstoff in Form eines Glycosides enthalten. Die wässerige Abkochung desselben färbt chromirte Wolle schön braun und echt, mit Zinn gebeizte Wolle gelb. Weitere Mittheilungen werden in Aussicht gestellt.

Ueber den gelben Farbstoff der Sophora japonica, bisher bekannt unter dem Namen Sophorin, berichtete gleichfalls E. Schunck[1]). Die genannte Pflanze ist eine im nördlichen China vorkommende Leguminose, und enthält den Farbstoff in den Blüthenknospen. Nach dem Verfasser ist das Sophorin identisch mit dem in Ruta graveolens (Gartenraute) und anderen Pflanzen vorkommenden Rutin. Der Körper ist ein Glycosid und scheint bei der Hydrolyse im Sinne der Gleichung



$$C_{27}H_{32}O_{16} + 3\,H_2O = \underset{\text{Quercetin (?)}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose}}{2\,C_6H_{14}O_6}$$

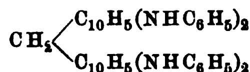
zu zerfallen.

J. J. Hummel und W. Cavallo[2]) untersuchten das indische „Tesü“, welches aus den getrockneten Blüthen von Butea frondosa besteht. Es enthält ein Glycosid, aus welchem ein Farbstoff isolirt wurde, dessen Analyse auf die Formel $C_{15}H_{14}O_5$ führte.

Zu den Farbstoffen unbekannter Constitution sind ferner noch einige Producte zu stellen, deren Bereitung in verschiedenen Patentbeschreibungen niedergelegt ist.

J. R. Geigy u. Co. in Basel[3]) erhielten gelbrothe Verbindungen, welche die Eigenschaften von Azofarbstoffen besitzen, durch Condensation von Benzidin und seinen Homologen mit p-Nitrotoluolsulfosäure in Gegenwart von Alkali. Es wird ihnen grofse Beständigkeit gegen Seife, Licht und Chlor nachgerühmt, und übrigens mitgetheilt, dafs sie sich diazotiren lassen.

Blaue, vielleicht der Chinonimidgruppe angehörige Farbstoffe erhielten Dahl u. Co. in Barmen[4]) durch Erhitzen von Tetraphenyltetraamidodinaphtylmethan:



$$CH_2 \begin{cases} C_{10}H_5(NHC_6H_5)_2 \\ C_{10}H_5(NHC_6H_5)_2 \end{cases}$$

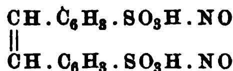
mit Nitrosodimethylanilin in siedender alkoholisch-salzsaurer Lösung. Wendet man auf 1 Mol. des Tetramins $1^1/_2$ Mol. Nitrosodimethylanilin an, so entsteht ein in Alkohol und Wasser schwer löslicher Farbstoff. Durch Umsetzung mit 3 Mol. der Nitrosobase wird dagegen ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Farbstoff erhalten, welcher tannirte Baumwolle röthlichblau färbt.

---

[1]) Chem. Soc., 6. Dec. 1894; Chem.-Ztg. 18, 2064. Ueber ein gleichfalls Sophorin genanntes Alkaloid aus Sophora tomentosa s. Kap. Pharm. Chemie, S. 312. — [2]) Chem. Soc., 18. Jan. 1894; Chem.-Ztg. 18, 180. — [3]) D. R.-P. 75326 v. 3. Jan. 1893. — [4]) D. R.-P. 75806 v. 28. März 1893.

Auch einige von A. Asworth und E. Sandoz[1]) patentirte Farbstoffe, welche durch Einwirkung von 1-Nitroso-2-Naphtol bezw. 2-Nitroso-1-Naphtol auf Tannin oder Gallussäure entstehen, möchte man nach ihrer Bildungsweise geneigt sein, unter die Chinonimidkörper, insbesondere die Oxazone einzureihen; hiermit sind aber die Eigenschaften dieser Körper, welche sich als braune Beizenfarbstoffe darstellen, kaum vereinbar, da die bisher bekannten Oxazone durchweg blau oder violett färben. Die Körper geben auf Chrombeize wasch- und lichtechte Färbungen; die Derivate des 1-Nitroso-2-Naphtols färben ein gelbstichigeres Braun als diejenigen des 2-Nitroso-1-Naphtols. Letztere sollen die mit dem Alizarinbraun (Anthragallol) erzielten Färbungen an Echtheit und Farbentiefe übertreffen.

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[2]) fanden, dafs der durch Reduction von Dinitrosostilbendisulfosäure



mit Eisenhydroxydul entstehende rothgelbe Farbstoff[3]) sich diazotiren läfst; die Diazoverbindung haftet so fest auf der Faser, dafs man in einem zweiten Bade, welches ein Amin oder Phenol gelöst enthält, einen Azofarbstoff entwickeln kann.

---

1) D. R.-P. 75633 v. 18. Juli 1893. — 2) D. R.-P. 75369 v. 4. Mai 1893. — 3) s. Jahrb. 3 (1893), 439.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedlaender.

Literatur. Von dem schon im vergangenen Jahre[1]) besprochenen Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern von Dr. E. Knecht, C. Rawson nnd Dr. R. Löwenthal sind inzwischen weitere Lieferungen erschienen, welche das empfehlenswerthe Werk seinem Abschlufs nahe bringen. Eine ausführliche Besprechung sei bis zu diesem Zeitpunkte verschoben. Gleichfalls in Lieferungen erscheint ein französisches Handbuch von Jules Garçon: La pratique du Teinturier, das, wie der Titel besagt, mehr den Bedürfnissen der Praxis genügen soll. Von dem auf drei Bände berechneten Werke liegt gegenwärtig nur der erste vor, welcher auf 135 Seiten eine gedrängte aber anschauliche Zusammenstellung der Färbemethoden im Kleinen, der Theorie des Färbens, der Elemente der Farbentheorie und bibliographisches Material bringt.

Einen kurzen Ueberblick über die Färbe- und Druckereiindustrie giebt M. Prud'homme, Teinture et Impression (G. Masson, Paris 1894).

Endlich sei an dieser Stelle auf die tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck von Dr. A. Lehne hingewiesen, von der kürzlich die Schlufslieferung erschienen ist. Neben den Färbevorschriften für jeden einzelnen Theerfarbstoff bringt dieselbe auch eine Fülle von Bemerkungen allgemeiner Natur, Prüfungsmethoden auf Wasch-, Walk- und Lichtechtheit etc. und bietet in den gelungenen Ausfärbungen und Zeugdruckmustern vor Allem dem Lehrer ein reiches Unterrichtsmaterial.

---

[1]) Jahrbuch 1893, S. 514.

Angesichts der zunehmenden Specialisirung in der Färberei und Druckerei ist es erklärlich, dafs aufser den genannten Werken allgemeiner und didaktischer Richtung neuerdings auch die Specialliteratur der einzelnen Branchen immer mehr zunimmt. Da derartige Publicationen in erster Linie den Bedürfnissen der Praktiker entgegenkommen sollen, gilt von ihnen in erhöhtem Mafse die Forderung, dafs sie mit voller Beherrschung nicht nur der Theorie sondern namentlich der Praxis — aus der Praxis heraus — geschrieben sein müssen. In hervorragendem Grade erfüllt diese Bedingung eine kleine Schrift von Dr. A. Kielmeyer: Die Entwickelung des Anilinschwarz in der Druckerei und Färberei (Leipzig, Th. Martius' Verlag), welche nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung die jetzigen Methoden der Fixirung des Anilinschwarz in anregendem Stil eingehend schildert und überall die praktische Erfahrung des Verfassers erkennen läfst. Von weiteren wissenschaftlichen Werken erwähne ich Ed. Herzinger, Die Walkechtfärberei der ungesponnenen Baumwolle (Hartleben's Verlag 1894) und Dr. J. Herzfeld, Die Dampfwäscherei in ihrer Bedeutung und Anwendung für fiscalische, gewerbliche und private Anstalten (Fischer's technologischer Verlag, Berlin 1894).

Auch die rein maschinelle Seite der Färberei hat neuerdings eine specielle Bearbeitung erfahren. Prof. Jul. Zipser bringt in seinen Apparaten, Geräthen und Maschinen der Wäscherei, Bleicherei, Färberei und Appretur (Leipzig und Wien, Fr. Deuticke, 1894) eine Zusammenstellung, die zwar nicht auf Vollständigkeit Anspruch machen darf, durch die aufserordentlich klaren, durchweg schematischen Zeichnungen (188 an Zahl) aber nicht nur in hervorragender Weise für den Unterricht geeignet erscheint, sondern auch dem Praktiker in vielen Fällen von Nutzen sein dürfte.

Die Spinnfasern.

C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle[1]) haben ihre Untersuchungen über Zusammensetzung und Constitution der natürlich vorkommenden Cellulosen fortgesetzt und beschreiben die Eigenschaften der aus Stroh, Hafer und Spartgras isolirten Cellulose, die in ihren Eigenschaften von der der Baumwolle wesentlich abweicht. Die Analysen ergaben mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff, als der normalen Cellulose $C_6H_{10}O_5$ entspricht. Die Verbindungen, die übrigens auch unter einander kleine Differenzen zeigen, färben sich mit Phenylhydrazin gelb, mit Anilinsalz rosen-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1061; vergl. Jahrb. 1893, S. 515.

roth, mit fuchsinschwefliger Säure magentaroth, reduciren alkalische Kupferoxydlösung beim Kochen (namentlich Strohcellulose) und liefern beim Kochen mit Salzsäure Furfurol, was ihre Zugehörigkeit zu der Gruppe der Oxycellulosen beweisen soll, da überdies die typischen Reactionen der „Pentosane“ fehlen. Hinsichtlich der etwas gewagten Schlüsse, die über die Bildung dieser Verbindungen im Pflanzenkörper gezogen werden, sei auf die Originalarbeiten, sowie auf die ähnliche Themata behandelnden Untersuchungen von C. Smith[1]) und G. de Chalmot[2]) hingewiesen.

Die Zusammensetzung der in England cultivirten Jute nähert sich nach A. Pears[3]) der der importirten.

Wie schon öfter, finden sich auch im vergangenen Jahre Vorschläge und Verfahren zur Gewinnung neuer Faserstoffe pflanzlichen Ursprungs, die jedoch selten mehr als eine locale Bedeutung gewinnen. So soll seit einiger Zeit ein neues Textilmaterial, die Kapokfaser[4]), aus den Samenhaaren einer in Indochina und im indischen Archipel einheimischen Pflanze (Bombax pentandrum) gewonnen werden und sich namentlich in Australien zunehmender Verwendung erfreuen. G. und G. Pasqualis[5]) stellen mittelst besonders construirter Maschinen eine Spinnfaser, „Gelsolino“, aus der Rinde junger Maulbeerzweige her, welche eine zehnfach gröfsere Stärke als Baumwollfaser besitzen und sich leicht färben lassen soll. Ueber die ausgedehnte Verwendung der Fasern mexicanischer Agaven[6]) an Stelle von Rofshaaren für Polsterungen etc. berichtet M. Ganghofer[7]), welcher gleichzeitig nähere Angaben über die Reinigung von Rinder- und Rofshaaren und Schweinsborsten und die hier üblichen Färbeverfahren giebt, bei denen bisher nur natürliche Farbstoffe zur Verwendung kamen. Ein Verfahren zur Verarbeitung von Nesselwolle wurde J. R. Spöndlin patentirt[8]). Lefebure[9]) will die bisherige langwierige Aufbereitung der Flachs- und Hanffaser durch ein neues Röstverfahren ersetzen, welches dasselbe Resultat in 24 bis 36 Stunden ergeben soll. Ueber die günstigen Erfolge des Flachs-Röstverfahrens von Baur berichten J. D. Gruschwitz und Söhne[10]).

Ueber die Behandlung der verschiedenen Seidenarten vor, bei und nach dem Färben liegen eine Anzahl interessanter Mittheilungen von H. Silbermann[11]) vor. Dankenswerth sind

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1894, p. 472. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1489, 2722. — [3]) Journ. Chem. Soc. 1894, p. 470. — [4]) Journ. Soc. Arts 1893, p. 1030. — [5]) Oesterr. Wollen- u. Leinenindustrie 1894. — [6]) Vergl. auch E. Samper, D. R.-P. 76522. — [7]) Färberztg. 5, 366; 6, 36. — [8]) Engl. Pat. 11078, 1894. — [9]) Oesterr. Wollen- u. Leinenindustrie 1894, S. 980. — [10]) Oesterr. Wollen- u. Leinenindustrie 1894, S. 705. — [11]) Färberztg. 5, 198, 201, 216, 234.

namentlich seine detaillirten Angaben über einen verhältnifsmäfsig jungen Industriezweig, die immer noch zunehmende Verarbeitung der sogenannten wilden Seiden, namentlich der Tussahseide, welche vielfache Abweichungen von den bisher üblichen Methoden erfordert. Silbermann beschreibt ausführlich unter Beifügung von Abbildungen die einzelnen Operationen des Entbastens der rohen Tussahseide (Entfetten, Abkochen mit Alkalien und Seife und Absäuern), die verschiedenen Bleichverfahren (mit Wasserstoffsuperoxyd) und das Färben der Tussahseide, welche sich, vermuthlich in Folge ihrer Structur, gegen die Aufnahme von Farbstoffen und Beizen sehr viel resistenter verhält, als die chinesische Seide, und vorzugsweise mit sauren Farbstoffen gefärbt wird. Eine weitere Arbeit [1]) desselben Autors behandelt die Bildung und das Verhalten der sogenannten assouplirten Seide, d. h. der unvollständig entbasteten Rohseide, die durch Einwirkung heifser, meist schwach saurer Bäder auf letztere gewonnen wird. Die hierbei stattfindenden Veränderungen scheinen mehr morphologischer als chemischer Natur zu sein; die eigentliche Seidenfaser zieht sich etwas zusammen, wird kürzer und dicker, während die Basthülle erweicht und aufquillt. In diesem Zustande ist sie zur Aufnahme von Metallsalzen besonders geeignet, das Schwarzfärben und das meist damit verbundene Beschweren geht leichter von statten.

Die charakteristischen schönen Effecte gewebter Seidenstoffe sind zuerst von Chevreul [2]) in einer classischen Arbeit auf die verschiedene Lichtreflexion und -absorption der cylindrischen, durchsichtigen und glänzenden Seidenfaser zurückgeführt. Die dort entwickelten Anschauungen sind, wie H. Silbermann [3]) an einer gröfseren Anzahl von Beispielen auseinandersetzt, auch mafsgebend, wenn man sich über die optischen Effecte ein- und zweifarbig gefärbter neuerer Seidengewebe Rechenschaft geben will.

Zuverlässige Angaben über den technischen Werth der künstlichen Seidenfaser [4]) zu erhalten, ist auch gegenwärtig noch schwierig, obwohl die verschiedenen im Princip übereinstimmenden Darstellungsmethoden von Chardonnet [5]), Vivier [6]) und Lehner [7]) praktisch schon seit einigen Jahren ausgeführt werden. Verbesserungen, die hier jedenfalls noch sehr nothwendig sind, scheinen nach neueren Angaben [8]) namentlich an dem Lehner'schen Präparat gelungen zu sein, das der natürlichen Seidenfaser in jeder (?) Beziehung gleichkommen und ihr nur an Festigkeit (68 Proc.)

---

[1]) Färberztg. 5, 352, 365. — [2]) Théories des effets optiques, Paris 1846. — [3]) Färberztg. 6, 4, 18. — [4]) Jahrb. 2, 503; 3, 518. — [5]) D. R.-P. 38368. — [6]) D. R.-P. 52977. — [7]) D. R.-P. 58508; vergl. auch Jahrb. 2, 503; 3, 518. — [8]) Dyer and Calico Printer 1894, p. 110.

etwas nachstehen soll. Es soll hauptsächlich für Decorationszwecke Verwendung finden.

Eine Methode, Fasern mittelst einer Collodiumlösung einen seidenartigen Glanz zu verleihen, wurde H. Jacob[1]) patentirt.

Reinigung der Spinnfasern.

Die Fortschritte der Elektrotechnik machen sich gegenwärtig mehr und mehr in der Textilindustrie bemerkbar, und zwar haben neuerdings namentlich beim Bleichen der Pflanzenfasern, weniger in der Färberei verschiedene elektrische Processe Anwendung gefunden[2]). So läfst sich nach Gebauer und Knöfler[3]) Chlorkalk mit ausgezeichnetem Erfolg durch eine aus Kochsalz elektrolytisch hergestellte verdünnte Lösung von unterchlorigsaurem Natron ersetzen, das sich überdies noch billiger stellt. Die Verwendung eines anderen neuerdings technisch auf elektrolytischem Wege[4]) darstellbaren Oxydationsmittels, der Ueberschwefelsäure, scheint sich noch im Versuchsstadium zu befinden.

Das Bleichen der Leinenfaser erfolgte bisher fast ausschliefslich durch Behandeln mit Chlorkalk und Rasenbleiche, deren Wirksamkeit wohl mit Recht auf den Gehalt der Atmosphäre an Ozon und Wasserstoffsuperoxyd resp. auf die Bildung derselben in der Sonne zurückgeführt wird. Seit die Darstellung des ersten Agens mittelst Elektricität keine Schwierigkeiten mehr bereitet[5]), hat es nicht an Versuchen gefehlt, die umständliche Rasenbleiche durch eine Ozonbehandlung zu ersetzen. Befriedigende Resultate scheint indessen erst ein kürzlich von der Firma Siemens und Halske[6]) angegebenes Verfahren zu liefern, nach welchem die zuvor mit Chlorkalk behandelte Faser bei Gegenwart von Ammoniak einige Stunden ozonisirter Luft ausgesetzt wird. Die Vortheile dieser Behandlung, die bereits in gröfseren Etablissements mit Erfolg angewandt wurde, gegenüber der zeitraubenden Rasenbleiche liegen auf der Hand.

Auf die Verwendung von Natriumsuperoxyd für Bleichzwecke wurde schon früher hingewiesen[7]). Theoretisch stellt sich der disponible Sauerstoff desselben wesentlich billiger, als der des technischen (3procent.) Wasserstoffsuperoxyds[8]); doch scheinen die Erwartungen, die an das Präparat geknüpft wurden, nicht ganz in

---

[1]) D. R.-P. 77079. — [2]) Jahrb. 2, 504. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 1894, S. 8. — [4]) R. Löwenherz, D. R.-P. 77340; H. Gall und A. de Montlaur, franz. Patent 235713. — [5]) Vergl. M. Krüger, Elektrochem. Zeitschr. 1894, S. 1, 11, 46, 60. — [6]) D. R.-P. 77118, 78839. Siemens und Halske und O. Keferstein; vergl. O. Fröhlich, Prometheus 1894, S. 116. — [7]) Jahrb. 2, 505. — [8]) A. Retter, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 126.

Erfüllung gegangen zu sein, wozu die leichte Zersetzlichkeit durch Feuchtigkeit und die Schwierigkeit der Behandlung in erster Linie beitragen. Es kommt meist in Mischung mit Magnesiumsalzen (Bleichpulver von H. V. Castner[1]) zur Anwendung, hauptsächlich zum Bleichen von Tussahseide, wofür aber von anderer Seite das 3proc. Wasserstoffsuperoxyd vorgezogen wird[2]).

Von Interesse ist ein Verfahren zum Bleichen von Makobaumwolle, welche bisher nur durch starke Chlorkalkbäder weifs erhalten werden konnte. Nach G. Hertel[3]) wird dasselbe Resultat durch Dämpfen der zuvor mit Türkischrothöl imprägnirten und getrockneten Baumwolle unter Druck mit Natronlauge erhalten. Das alkalische Türkischrothöl dürfte hierbei wohl nur als Seife wirken.

Ueber das Verfahren des Baumwollbäuchens von Thiefs und Herzig[4]) liegen seit Kurzem ausführliche Angaben vor[5]). Es basirt im Wesentlichen auf der Beobachtung, dafs concentrirte Alkalilaugen die Baumwollfaser in der Hitze nicht mercerisiren und besteht in der Behandlung derselben mit verhältnifsmäfsig kleinen, aber in lebhafte Circulation versetzten Mengen heifser starker Laugen in sorgfältig entlüfteten Apparaten. Das Verfahren hat bereits in verschiedenen gröfseren Bleichereien erfolgreiche Anwendung gefunden. Einen Bäuchapparat, welcher ein Erhitzen auf 100° unter Druck (Prefsluft) ermöglicht, beschrieb J. Trey[6]).

Färberei und Zeugdruck.

Färbetheorien[7]). Die schon vielfach discutirte Frage nach dem Zustandekommen und der Natur von Färbungen auf Textilfasern ist auch im vergangenen Jahre wiederholt Gegenstand eingehender Erörterungen und experimenteller Untersuchung gewesen.

Bekannt ist das wesentlich verschiedene Verhalten der stickstoffhaltigen animalischen Faser (Wolle, Seide) von dem aus Cellulose bestehenden stickstofffreien der Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen etc.). Die erstere nimmt Farbstoffe direct auf, absorbirt aus wässeriger Lösung sowohl Basen wie Säuren und ist im Stande, Metallsalze (Beizen) unter Dissociation zu fixiren. Die bei der Zersetzung beobachtete Bildung fetter Amidosäuren legt es nahe, die Existenz derartiger Complexe bereits in der unzersetzten Wollfaser anzunehmen und dieselbe etwa als eine complicirte Amido-

---

[1]) D. R.-P. 74113. — [2]) E. Herzog, Färberztg. 5, 320. — [3]) D. R.-P. 75435; vergl. auch E. Knecht, Journ. Soc. of Dyers and Col. 1894, p. 220. — [4]) D. R.-P. 56705. — [5]) Oesterr. Wollen- u. Leinenindustrie 1894, S. 646, 756, 814, 870. — [6]) Ibid. 1894, S. 430, 534. — [7]) Vergl. Jahrb. 2, 507; 3, 519.

carbonsäure aufzufassen. Dann ist die Fähigkeit derselben, sowohl Säuren wie Metalloxyde, basische und saure Farbstoffe zu binden, leicht verständlich und der Färbeprocefs ein rein chemischer Vorgang.

Umgekehrt wurde bisher wohl allgemein die Baumwolle als chemisch indifferent betrachtet, das Färben auf gebeizter Baumwolle, soweit die Faser in Betracht kommt, für einen mechanischen Vorgang gehalten und auch die Fähigkeit einiger Azofarbstoffe, Baumwolle direct zu färben, auf wesentlich physikalische, allerdings noch nicht aufgeklärte Eigenschaften der betreffenden Farbstoffe zurückgeführt.

Etwas Licht ist in diese Vorgänge neuerdings durch die interessanten Untersuchungen von C. O. Weber[1]) und G. von Georgievics[2]) gekommen, aus denen zunächst zweifellos hervorgeht, dafs beim Färbeprocefs die Structur der Faser von ganz wesentlichem Einflufs ist. So läfst sich z. B. Baumwolle in Dinitrocellulose überführen, ohne dafs die Zellen morphologisch stark verändert werden. Dieselbe nimmt in diesem Zustande die direct färbenden Azostoffe auf, wie die unnitrirte Faser, nicht aber nachdem sie ohne Veränderung der Zusammensetzung durch Lösen und Verdunsten des Lösungsmittels (Aceton) in Gelatine überführt wurde (Weber). Ganz allgemein scheint die faserige Structur eines Materials nicht nur die Aufnahme einer gröfseren Quantität Farbstoff, sondern auch eine bessere Fixation zu bedingen, wie die Versuche an faserigem und gepulvertem Asbest, unverletzter und gepulverter Wollfaser zeigen.

Beim Färben von Baumwolle kommt nach der Ansicht von Weber indessen noch ein anderes Moment hinzu, das die Waschechtheit der Färbung in erster Linie bedingt. Das Lumen der Baumwollfaser enthält stets eine gewisse Menge Feuchtigkeit (Wasser); beim Hereinbringen in eine Farblösung wirkt die Zellwand als Dialysator; Lösungen von grofsem Diffusionsvermögen dringen leicht in das Innere der Faser, werden aber ebenso leicht wieder ausgewaschen; umgekehrt werden Farbstofflösungen, von sehr kleinem Diffusionsvermögen zwar langsam von der Faser aufgenommen, aber auch schwer wieder abgegeben. Sie färben daher echter, und zwar wird der Grad der Fixirung dieser Farbstoffe auf der Faser proportional sein der durch ihren geringen Diffusionscoëfficienten bedingten Diffusionsträgheit. Die Lösungen der „Baumwollazofarbstoffe“ zeigen nun durchgängig sehr niedrige Diffusionsconstanten (für welche allerdings experimentelle Angaben noch zu erwarten sind); aber auch bei manchen Wollfarbstoffen

[1]) Färberztg. 5, 161, 184, 201, 214. — [2]) Mittheil. d. techn. Gewerbemuseums, Wien 1894, S. 205 ff.

können dieselben durch Zusatz geeigneter Salze (Thonerde, Baryum) so verringert werden, dafs dieselben dann auch als Baumwollfarbstoffe Verwendung finden können (so z. B. Croceïnscharlach 3 B.). Die Wirksamkeit zugesetzter Salze (Kochsalz, Glaubersalz) beim Färben der Baumwollazofarbstoffe müfste dann auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden.

Hiernach wäre also das Färben der ungebeizten Baumwollfaser wesentlich ein osmotischer Vorgang und kein chemischer Procefs.

Anders bei der Wollfaser. C. O. Weber sieht in der Fähigkeit derselben, sowohl saure wie basische Farbstoffe zu fixiren, lediglich eine Folge der Lackbildung an den sauren und basischen Gruppen der Wollfaser $\left(\text{Wolle}{-NH_2 \atop -COOH}\right)$ und glaubt gezeigt zu haben, dafs sowohl saure wie basische Farbstoffe unabhängig von einander successive chemisch gebunden, d. h. gefärbt werden können (z. B. Ponceau und Fuchsin).

[Dafs in der That reactionsfähige Amidogruppen in der Wollfaser vorhanden, hat F. Obermayer[1]) durch einen mehr theoretisch interessanten als praktisch wichtigen Versuch wahrscheinlich gemacht. Wolle (wie auch Haare, Horn etc.) läfst sich durch eine angesäuerte Nitritlösung gewissermafsen diazotiren und nimmt dann mit Phenolen und Aminen combinirt verschiedene allerdings nicht sehr intensive Färbungen an.]

Jedoch sprechen nach v. Georgievics (l. c.) verschiedene Beobachtungen dafür, dafs beim Färben von Wolle auch physikalische Vorgänge mitwirken.

Eine Lösung von salzsaurem Rosanilin (Fuchsin) wird bekanntlich in der Hitze von Wolle vollständig zerlegt. Salzsäure bleibt, wie schon Knecht fand, quantitativ im Bade und man nahm bisher ziemlich allgemein an, dafs die Wollfaser als schwache Säure Rosanilin chemisch binde, die Färbung also auf die Bildung von „wollsaurem“ Rosanilin zurückzuführen sei. Diese Erklärung wird aber zum mindesten wieder zweifelhaft, wenn man sieht, dafs auch chemisch ganz indifferente Substanzen, wie gebrannter Thon, Asbest, Glas von Fuchsin genau in derselben Weise angefärbt werden, dafs auch hier eine Spaltung des Fuchsins eintritt und das gefärbte Material keine Salzsäure enthält.

Hier wäre nun zunächst die Frage zu entscheiden, welche Substanz denn eigentlich in diesen Fällen die Färbung hervorruft. Georgievics hält es für wahrscheinlich, dafs dieselbe durch die gefärbte Rosanilinammoniumbase $(NH_2C_6H_4)_2{=}C{=}C_6H_4{=}NH_2OH$ bedingt wird, deren Existenz zuerst wohl von

[1]) D. R.-P. 73093.

Homolka[1]) beobachtet wurde. Sie entsteht beim Versetzen einer Fuchsinlösung mit Natronlauge in der Kälte und geht erst beim Erwärmen mit Alkalien in das bekannte farblose Rosanilin über. Aehnliche Erscheinungen treten vermuthlich auch beim Färben von Wolle mit anderen basischen Farbstoffen, wie Methylviolett, Chrysoidin etc., auf.

Ein von den Verfechtern der chemischen Theorie des Färbens mit Vorliebe angeführtes Beispiel für die chemische Affinität der Wollfaser zu Farbstoffen bildet das Färben von Wolle mit Echtgelb in saurer Lösung. Freie Amidoazobenzoldisulfosäure ist roth gefärbt, ihre Salze gelb. Wolle färbt sich in der Lösung der freien Säure mit der Farbe der Salze an. Nach Georgievics darf man jedoch deshalb noch keine salzartige Verbindung der Säure mit der Wolle annehmen, denn einmal sind verdünnte Lösungen von Amidoazobenzoldisulfosäure thatsächlich gelb, sodann kann man aber aus genügend concentrirten Lösungen Wolle auch roth färben.

In einer weiteren Arbeit[2]) wendet sich Georgievics speciell gegen die Färbetheorie von O. N. Witt[3]), welcher das Färben auf einen Lösungsvorgang des Farbstoffs in der Faser zurückführt. Diese Annahme involvirt bei reversiblen Färbungen ein bei verschiedenen Verdünnungen gleichbleibendes Verhältnifs der Farbstoffmenge in der Flotte und auf der Faser $\left(\frac{\text{C. Flotte}}{\text{C. Faser}} = \text{Const.}\right.$ Henry'sches Gesetz), das aber beim Färben von Seide mit Indigcarmin nicht beobachtet werden konnte. Dagegen giebt der Ausdruck $\sqrt[2]{\frac{\text{C. Flotte}}{\text{C. Faser}}}$ annähernd eine Constante, obwohl hier für diese Annahme das experimentelle Material doch wohl nicht ausreichen dürfte. Jedenfalls bilden diese Versuche keine Stütze für die Witt'sche Hypothese, gegen die sich übrigens die Mehrzahl der Forscher auf diesem Gebiete gewandt haben.

Aehnliche, wenn auch viel weniger einwurfsfreie Resultate erhielt G. C. Schmidt[4]) bei Untersuchungen verwandter Natur.

Lichtechtheit. Die erhöhten Anforderungen, welche von Seiten der Technik an Echtheit von Färbungen nach verschiedenen Richtungen gegenwärtig gestellt werden, haben wieder eine Anzahl von Untersuchungen veranlafst, die sich speciell mit dieser Frage beschäftigen.

---

[1]) R. Nietzki. Farbst., 2. Aufl., S. 110. — [2]) Monatsh. f. Chem. 1894, S. 705. — [3]) Vergl. Jahrb. 1, 20. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 56.

Die Einwirkung des Lichtes auf Farbstoffe im Allgemeinen behandelt O. N. Witt[1]) in einem geistvollen Vortrage vor dem sechsten deutschen Färbertage, auf den hier nur verwiesen werden kann. Alle gefärbten Substanzen absorbiren Lichtstrahlen und verwandeln die Energie der absorbirten Aetherschwingungen in andere Arten von Energie. Farbstoffe, welche bei der Belichtung nur strahlende Wärme produciren, werden lichtecht sein, lichtunecht dagegen diejenigen, bei welchen die absorbirten Lichtschwingungen zum grofsen Theile in zersetzende chemische Schwingungen umgesetzt werden. Welcher Art diese Zersetzung ist, läfst sich nur selten mit Sicherheit feststellen; sie hängt aufser von dem betreffenden Farbstoff auch von der Art und Weise der Ausfärbung und von dem gefärbten Material ab, so dafs vergleichende Untersuchungen über die Lichtechtheit verschiedener Farbstoffe nur dann von Werth sein können, wenn letztere unter möglichst gleichen Bedingungen ausgefärbt werden. Eine derartige sehr ausgedehnte und mühsame Untersuchung hat vor Kurzem C. Hummel[2]) im Auftrage der Brit. Association ausgeführt und publicirt, doch macht M. Kitschelt[3]) hierzu den berechtigten Einwand, dafs zuverlässige Vergleiche nur an Ausfärbungen angestellt werden können, welche (bei ähnlicher Nuance) annähernd die gleiche Farbstärke zeigen, während die Tuchproben von Hummel mit der gleichen Menge Farbstoff (2 Proc.) gefärbt waren. Auch ist auf das gleichmäfsige Durchfärben des Tuches Rücksicht zu nehmen u. a. m., wenn Irrthümer vermieden werden sollen. Zur Aufstellung einer zuverlässigen Echtheitstabelle der verschiedenen Farbstoffe dürfte es wohl noch der Arbeit von mehreren Jahren bedürfen.

Der günstige Einflufs von Kupfersalzen auf die Lichtechtheit ist schon längere Zeit bekannt. Nimmt man an — was allerdings in der Mehrzahl der Fälle noch zu beweisen wäre —, dafs das Verschiefsen von Färbungen auf einer Reduction des Farbstoffs beruht, so liegt es nahe, die Ursache dieses Einflusses in der Reductionsfähigkeit der Kupferoxyd- zu Kupferoxydulverbindungen und der leichten Regenerirung der letzteren durch den Sauerstoff der Atmosphäre zu suchen (O. N. Witt, l. c.). Die zersetzende Einwirkung des Lichtes wird dann vom Farbstoff auf das Kupfersalz abgelenkt und unschädlich gemacht. So färbt sich nach C. Schön[4]) Wolle, die mit m-wolframsaurem Natron imprägnirt ist, am Licht blau in Folge von Reduction der Wolframsäure;

---

[1]) Prometheus 1894. Färberztg. 5, 316, 336; vergl. auch J. Dufton, Journ. Soc. Dyers and Col. 1894, p. 90. — [2]) Chem. News 1894, p. 154, 169, 183. — [3]) Färberztg. 1893/94, S. 165, 181. — [4]) Bull. soc. ind. de Mulh. 1893, p. 277.

Gegenwart von Kupfersalzen verzögert den Eintritt der Färbung. Die bekannte Lichtechtheit des Blauholzeisenschwarz ist wesentlich durch die Anwendung von etwas Kupfervitriol beim Färben bedingt; Chromschwarz oder reines Eisenschwarz ist sehr viel weniger lichtecht[1]).

Dieselbe Erscheinung wurde neuerdings auch an einer grofsen Zahl künstlicher Farbstoffe beobachtet, bei denen nur häufig die Nuance in unliebsamer und das Färben erschwerender Weise durch „Kupfern" verändert wird. So geht p-Nitranilinroth durch Kupfersalze in cachouähnliches Rothbraun über, das sich wieder durch eine erhöhte Lichtechtheit auszeichnet[2]). Durch geeignete Combination von verschiedenen Farbstoffen läfst sich dieser Nachtheil vermeiden, und man kann nach P. Trinius[3]) z. B. eine grofse Zahl von Modenuancen von aufserordentlicher Lichtechtheit auf Wolle durch Combination von Chicagoblau B und Congobraun G herstellen.

Einen Zusammenhang zwischen der Constitution eines Farbstoffs und seiner Lichtempfindlichkeit festzustellen, ist bisher nur in vereinzelten Fällen gelungen. So machte M. D. Bona[4]) die Beobachtung, dafs Azofarbstoffe, welche Salicylsäure als Componente enthalten, sich fast durchgängig durch Lichtechtheit auszeichnen.

Die Waschechtheit von Färbungen beruht in der Mehrzahl der Fälle auf der Schwerlöslichkeit des betreffenden Farbstoffs in Wasser, Seifenlösung etc. Die Schwierigkeit, unlösliche Farbstoffe auf der Faser genügend fest zu fixiren, läfst sich durch indirecte Methoden vermeiden, und zwar kommen neuerdings neben den altbekannten namentlich folgende in Betracht:

1. Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser durch directe Vereinigung beider Componenten (hauptsächlich für Kattundruck). 2. Ueberführung bereits aufgefärbter Farbstoffe in complicirtere, schwerer lösliche Azoderivate durch Diazotiren und Combiniren auf der Faser. 3. Nachträgliches Fixiren durch Metallsalze (Beizen).

1. Bedeutendes technisches Interesse hat in letzter Zeit das Verfahren zur Herstellung einer Türkischrothnuance im Kattundruck aus β-Naphtol und p-Nitranilin gewonnen[5]), namentlich seitdem letzteres von verschiedenen Farbenfabriken in chemisch reiner Form geliefert wird. Das bisherige Verfahren — Bedrucken des mit β-Naphtolnatrium und Türkischrothöl geklotzten Stoffs mit einer passend verdickten und mit essigsaurem Natron ver-

---

1) W. Bungert, Färberztg. 5, 129, 251. — 2) C. M. Müller, Färberztg. 4, 384; H. v. Niederhäuser, ibid. 5, 3; Caberti und C. Peco, ibid. 5, 333. — 3) Färberztg. 5, 321. — 4) Ibid. 5, 322, 335. — 5) Jahrb. 3, 526.

setzten Lösung von p-Nitrodiazobenzol — besafs zwei Mängel: das mit Naphtol imprägnirte Gewebe liefs sich nur kurze Zeit aufbewahren, färbte sich an der Luft leicht gelblich und konnte nur mit Vorsicht getrocknet werden — und auch die Diazodruckfarbe ist wenig haltbar und mufs schnell verarbeitet werden.

Der erste Uebelstand ist gegenwärtig durch eine Beobachtung von Dr. Lauber und L. Caberti[1]) beseitigt, welche fanden, dafs sich die Naphtolpräparation monatelang unverändert hält, wenn sie unter Zusatz eines Antimonsalzes dargestellt wurde. Die zweite Schwierigkeit hoffte man durch Anwendung der Isodiazoverbindungen von Schraube und Schmidt zu umgehen, von denen gegenwärtig nur das sogenannte Nitrosaminroth, Na-Salz des p-Nitroisodiazobenzols, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel kommt[2]). Die Beständigkeit dieser Verbindungen gegen Alkalien gestattet ein Aufdrucken mit β-Naphtolnatrium und nachheriges Entwickeln, doch fielen bisher die Nuancen stets etwas gelber aus, als nach dem früheren Verfahren, so dafs sich die Hoffnungen, die auf die Verwerthung dieser interessanten Körperclasse für die Färberei gesetzt wurden, in diesem Falle noch nicht ganz erfüllt haben. Es ist aber kaum zweifelhaft, dafs eine weitere Beschäftigung mit denselben noch viele technisch brauchbare Resultate zu Tage fördern wird. Eine Mittheilung liegt hierüber bereits vor; J. Mullerus[3]) benutzte die Unempfindlichkeit des Nitrosaminroths gegen Bichromat, um rothe Muster auf Indigofonds zu erzeugen. Dasselbe wird in Mischung mit Türkischrothöl, Alkali und β-Naphtol aufgedruckt und nach dem Trocknen durch eine Säurepassage entwickelt. Es entsteht p-Nitranilinroth und die gleichzeitig frei werdende Chromsäure zerstört an den bedruckten Stellen das Indigblau.

Ein Verfahren, Garne mit p-Nitranilinroth gleichmäfsig zu färben, gab E. Ulrich[4]).

Gegen dieses Roth, dessen Verwendung für gewisse Alizarinrothartikel noch in der Zunahme begriffen ist, treten andere in ähnlicher Weise auf der Faser erzeugte unlösliche Azofarbstoffe vorläufig noch sehr zurück; zu nennen wären hier in erster Linie ein Bordeaux (Granat) aus α-Naphtylamin und ein Puce aus Benzidin und β-Naphtol, weniger die rothen Nuancen aus β-Naphtylamin, Amidoazobenzol und o-Nitrophenitidin, über deren Anwendung E. Lauber und L. Caberti[5]) interessante Angaben machten, auf die hier verwiesen werden mufs.

---

[1]) D. R.-P. 79802; vergl. auch Färberztg. 6, 27 ff. — [2]) Vergl. Cap. Theer- u. Farbenchemie. — [3]) Färberztg. 5, 197. — [4]) Ibid. 5, 285. — [5]) Ibid. 6, 17, 35, 52.

Besonders fühlbar machte sich das Fehlen eines Blau's von indigoähnlicher Nuance und hinreichender Echtheit. Die bisherigen Versuche nach dieser Richtung hatten kein befriedigendes Resultat ergeben, die Färbungen aus Dianisidin und β-Naphtolcarbonsäure, Schmelzp. 216° (Pokorny und Fischesser[1]), liefsen hinsichtlich der Nuance, die aus Dianisidin und β-Naphtolsulfosäuren (J. Mullerus[2]) an Echtheit zu wünschen übrig. Erst neuerdings scheint diesem Mangel durch eine Beobachtung von Storck[3]) abgeholfen zu sein, welcher fand, dafs sich die Diazoverbindung des Dianisidins ohne Zersetzung mit Kupferoxydsalzen ($CuCl_2$) versetzen läfst und dann auf mit β-Naphtolnatrium und ricinusölsaurem Ammoniak präparirtem Stoff ein Blau von aufserordentlicher Licht- und Waschechtheit und schöner Nuance liefert, das nur gegen Säuren etwas empfindlich ist.

Ueber den Einflufs verschiedener Metallsalze bei der Bildung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser machten L. Caberti und C. Peco nähere Mittheilungen[4]).

2. Die Methode der Herstellung waschechter Färbungen durch Ueberführung bereits fixirter Farbstoffe in schwerer lösliche, mittelst Diazotiren und Weiterentwickeln[5]) fand auch im vergangenen Jahre vielfache Anwendung bei neu dargestellten Farbstoffen. Da es sich hierbei fast ausschliefslich um Baumwollfärbungen handelt, kommen hauptsächlich diejenigen direct ziehenden Azofarbstoffe der Benzidinreihe in Betracht, welche eine diazotirbare Amidogruppe enthalten, namentlich die Azoderivate der zahlreichen neuerdings dargestellten Amidonaphtol- und Naphtylendiaminsulfosäuren. Die Behandlung des gefärbten Stoffs ist in fast allen Fällen die nämliche und besteht in einer kurzen Passage durch eine angesäuerte, sehr verdünnte Nitritlösung und „Entwickeln" in einer meist schwach alkalischen Lösung von β-Naphtol, m-Phenylendiamin, α-Amidonaphtoläther, γ-Amidonaphtolsulfosäure, Resorcin u. a. oder Mischungen derselben. Die Zahl dieser „Entwickler" ist kürzlich durch eine Verbindung vermehrt worden, die sowohl in theoretischer wie technischer Beziehung Interesse verdient; bringt man beispielsweise mit Diaminblauschwarz *E* gefärbte und diazotirte Faser in eine Lösung von p-Amidodiphenylamin[6]) (Entwickler AD), so verändert sich die Nuance kaum, Licht- und Waschechtheit nehmen dagegen in hervorragender Weise zu. Da hierbei an eine normale Combination

---

[1]) Bull. soc. ind. de Mulh. 1891, p. 625; Jahrb. 2, 515. — [2]) Färberztg. 5, 271. — [3]) Oesterr. Wollen- u. Leinenindustrie 1894, Heft 8; M. v. Gallois, Färberztg. 5, 381. — [4]) Färberztg. 5, 333. — [5]) Vergl. Jahrb. 2, 516; 3, 526. — [6]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 73460; vergl. auch Cap. Theer- u. Farbenchemie.

des diazotirten Farbstoffs nicht gedacht werden kann, bedarf das Verfahren noch weiterer Aufklärung.

Die nach dieser Methode erzielten Färbungen sind ausnahmslos sehr dunkle Nuancen von Braun, Braun- bis Blauschwarz. Bei der Einheitlichkeit des Verfahrens und dem Fehlen von technisch sehr hervorragenden Resultaten möge es genügen, hier auf die einzelnen Patente zu verweisen, welche diesen Färbeprocefs zum Gegenstande haben[1]).

Versuche, das Diazotirungsverfahren auch bei Wollfärbungen[2]) zu verwenden, scheinen bisher keinen Erfolg gehabt zu haben.

3. Die Methoden, Farbstoffe durch Beizen waschecht zu fixiren, gehören zu den verbreitetsten und ältesten von allen. In keinem Zweige der modernen Färbekunst haben sich so zahlreiche alte Verfahren conservirt wie hier, so viele Vorschriften ausgebildet, die auf rein empirischem Wege ausgearbeitet, durch den praktischen Erfolg ihre Rechtfertigung, aber keineswegs durch die wissenschaftliche Untersuchung ihre Erklärung fanden. Auch einfachere Vorgänge — wenn wir von den complicirten, beispielsweise der Türkischrothfärberei, absehen — bieten noch des Räthselhaften genug und es ist erklärlich, dafs die moderne Wissenschaft der Färberei sich mit Vorliebe der Aufklärung derartiger Fragen zuwendet. Worauf beruhen z. B. die völlig verschiedenen Wirkungen, welche verschiedene Chromoxydsalze beim Beizen der Wollfaser ausüben, worauf die günstige Wirkung, welche erfahrungsgemäfs gewisse Salze, wie Weinstein, hierbei äufsern? In welcher Form befindet sich Chrom auf der Wollfaser gebunden, wenn dieselbe mit Chromoxyd- oder chromsauren Salzen gebeizt werden? Diese und ähnliche Fragen sind schon öfter aufgeworfen und von verschiedenen Bearbeitern in sehr verschiedener und zum Theil sich widersprechender Weise beantwortet worden. Auch durch eine Reihe von Veröffentlichungen von L. Liechti und J. J. Hummel[3]) dürfte in dieser Frage noch nicht das letzte Wort gesprochen sein, denn die Verhältnisse liegen hier aufserordentlich complicirt, und verhältnifsmäfsig kleine Aenderungen der Versuchsbedingungen (z. B. der Concentration der Beizen) bewirken häufig ganz verschiedene Resultate. Liechti und Hummel suchten die Menge und Zusammensetzung der fixirten (Chrom-) Beize auf indirectem Wege dadurch zu ermitteln, dafs sie die in der Flotte zurückbleibenden Antheile quantitativ bestimmten, was schon deshalb nur

---

[1]) D. R.-P. 72544, 79208; Badische Anilin- u. Sodafabrik; D. R.-P. 73460, 75369, 75992, L. Cassella u. Co.; D. R.-P. 73112, 74198, 74516, 74726, 78552, Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.; D. R.-P. 79103, Actiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Berlin. — [2]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning; D. R.-P. 72544. — [3]) Journ. Soc. chem. Ind. 12, Nr. 3, 4; 13, Nr. 3, 4; Mon. scient. 1895, p. 94 ff.

angenäherte Werthe ergeben kann, weil die Wolle gewisse aufgenommene Substanzen (wie Säuren) beim Waschen sehr langsam wieder abgiebt. Die erhaltenen Resultate werden aus der chemischen Natur der Wollfaser abzuleiten versucht; wenn z. B. die Beobachtung gemacht wird, dafs Chromalaun bei ca. 80° von der Wollfaser dissociirt wird unter Abscheidung eines schwer löslichen basischen Salzes, das bei höherer Temperatur aufgenommen wird, die Flotte dann aber weniger Schwefelsäure enthält, als demselben entspricht, so wird angenommen, dafs die Wollfaser vermöge ihres theils basischen, theils sauren Charakters sowohl Schwefelsäure wie ein basisches Salz zu binden im Stande ist. Auf die überaus zahlreichen Versuche dieser fleifsigen Arbeit näher einzugehen, ist hier nicht möglich, doch will es Referent scheinen, dafs dieselben eine einheitlichere und klarere Deutung finden würden, wenn nicht nur das chemische Verhalten der Wollfaser, sondern vielmehr in erster Linie auch die sich in Osmose und Absorption äufsernden physikalischen Eigenschaften in Betracht gezogen würden.

Neue Chromoxydsalze, die als Beizen vorgeschlagen wurden, sind Chromformiat (für Baumwolle) von C. Häufsermann[1]) und ein Doppelsalz von Fluorchrom mit Fluorsilicium $Cr_2F_6 + 3\,SiF_4$ (R. Koepp u. Co.[2]).

Die Wirkung der Chromsäure resp. der angesäuerten Lösung des sauren chromsauren Kalis als Beize beruht wohl zweifellos auf der vorherigen Reduction zu Chromoxyd, welche theils von den zugesetzten organischen Säuren (Weinstein, Oxalsäure), theils von der Wollfaser selbst hervorgerufen wird, und zwar scheint in letzterem Falle der Schwefelgehalt der Wolle eine bedeutende Rolle zu spielen; durch Behandeln der mit Chromatlösung getränkten Wolle mit Schwefelwasserstoff oder durch Zusatz von tri- und tetrathionsauren Salzen vermochte Scurati-Manzoni[3]) den Beizprocefs unter gleichzeitiger Verminderung der Chromatmenge wesentlich zu beschleunigen.

In einer (preisgekrönten) Arbeit über schwefelsaure Thonerde bestimmen H. v. Kéler und G. Lunge[4]) die (aufserordentlich kleinen) Eisenmengen, welche beim Färben von Alizarinroth noch zulässig sind, ohne die Nuance zu schädigen.

Die Anwendbarkeit dieser Beizen ist natürlich nur bei Farbstoffen von Vortheil, welche mit den betreffenden Metalloxyden unlösliche Lacke bilden, wie die meisten natürlichen Farbstoffe und die grofse Reihe der Alizarinfarbstoffe. Letzteren schliefsen sich in diesem Verhalten noch eine Anzahl neuerdings dargestellter

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 383. — [2]) D. R.-P. 74 529. — [3]) Leipz. Monatsschrift f. Textilindustrie 1894, S. 155. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 669.

Azoverbindungen an, welche lackbildende Componenten enthalten, wie Salicylsäure, Kresotinsäure, Oxynaphtoësäure und 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäure. Hinsichtlich der Fixirung durch Beizen gestatten diese letzteren häufig ein etwas abweichendes Verfahren, indem es vortheilhafter erscheint, den Farbstoff zuerst auszufärben und dann auf der Faser durch eine nachträgliche Behandlung mit chromsaurem Kali, Chromfluorid, basischem Chromchlorid etc. zu befestigen[1]). In fast allen Fällen wird hierbei eine bedeutende Erhöhung der Waschechtheit erzielt, nicht nur bei Baumwollfärbungen mit substantiven Benzidinazofarbstoffen, wie Diaminechtroth, Diaminbronze u. a.[2]), sondern in noch höherem Maſse auch bei Wollfärbungen. So erhält man mit Diamantschwarz (Fr. Bayer u. Co. — aus Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin und 1,5-Naphtolsulfosäure) auf Wolle in schwach saurem Bade ein Schwarz, das nach der Behandlung mit $1^1/_2$ Proc. Chromkali und 1 Proc. Essigsäure an Echtheit mit Blauholzschwarz in jeder Beziehung concurriren kann; gleichzeitig nimmt die Intensität um 20 bis 25 Proc. zu[3]).

Ob es sich in solchen Fällen nur um eine Lackbildung handelt, bleibt zweifelhaft; häufig übt die Chromatlösung wohl auch gleichzeitig oxydirende Wirkungen, sicher bei Azofarbstoffen, welche α-Naphtolsulfosäure, Amidonaphtol- oder namentlich 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäure, z. B. Chromotropsäure, enthalten. Diese letztere läſst sich schon für sich zur Herstellung äuſserst echter brauner Färbungen benutzen, indem man die mit ihr imprägnirte Wollfaser einer Chromatbehandlung unterwirft[4]). Ueber das nachträgliche Fixiren von Sulfosäuren des Alizarins etc. wurde bereits berichtet[5]); das Verfahren läſst sich auch bei anderen saure Gruppen (NO_2, Cl) enthaltenden Alizarinderivaten anwenden[6]).

Ueber die Anwendung von Eisenbeizen ist nichts wesentlich Neues zu berichteu. Der grüne Eisenoxydlack des Dinitrosoresorcins (Solidgrüns) läſst sich nach Pokorny[6]) auf Baumwolle auch in der Weise fixiren, daſs man dieselbe mit einer Lösung von (2. Mol.) Resorcin und (1. Mol.) Eisenchlorid foulardirt und die Farbe dann in einem Bade von Natriumnitrit und essigsaurem Natron entwickelt.

Die Zusammensetzung von Alizarinfärbungen auf der Faser ist schon wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Seit A. Rosenstiehl die nothwendige Anwesenheit von

---

[1]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Engl. Pat. 1893, Nr. 15326. — [2]) A. Kertész, Färberztg. 6, 65, 82. — [3]) M. Kitschelt, Färberztg. 6, 34, 50. — [4]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 77552; Becke, Färberztg. 5, 270; Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 78928. — [5]) Jahrb. 3, 527. — [6]) Bull. soc. Mulh. 1894, p. 116.

Kalk neben Thonerde als lackbildendes Metalloxyd für Alizarinroth nachgewiesen, haben verschiedene Forscher das molekulare Verhältnifs dieser Oxyde (incl. SnO_2 bei Türkischrothfärbungen) zum fixirten Alizarin festzustellen und zu entscheiden gesucht, ob und welche bestimmten Salze die einzelnen Färbungen bedingen. Die früheren Untersuchungen [1]) beschränkten sich meist auf Analysen der veraschten Ausfärbungen und ergaben sehr verschiedene Resultate. Aus neueren Untersuchungen von C. Liebermann und P. Michaelis [2]) geht hervor, dafs und warum diese Frage auf so einfachem Wege gar nicht entschieden werden kann. Dieselben analysirten verschiedene fabrikmäfsig hergestellte Färbungen von Türkischroth und Alizarinbordeaux, welche durchschnittlich 2 bis 2,3 g Farbstoff und 1,2 bis 1,6 g Metalloxyde auf 1 qm Zeug enthielten, und zwar bestimmten sie nicht nur letztere, sondern auch Alizarin und gebundenes wie freies, mit Aether extrahirbares Türkischrothöl neben einander. Die erhaltenen Resultate waren indefs nicht geeignet, eine Entscheidung der gestellten Frage herbeizuführen. Färbungen, die äufserlich kaum von einander zu unterscheiden waren, zeigten eine wesentlich verschiedene Zusammensetzung; durch einfaches Seifen unter Zusatz von wenig Zinnsalz wurde das Verhältnifs der Metalloxyde wesentlich verschoben bei nur geringer Veränderung des Aussehens, und die erhaltenen Zahlen waren derart, dafs von der Aufstellung von Formeln ganz abgesehen wurde. Die Ursache hiervon liegt zum Theil daran, dafs die technisch hergestellten Färbungen fast niemals bis zur gröfstmöglichen Tiefe ausgefärbt werden, der Stoff daher noch unausgefärbte Beiztheile enthält, welche natürlich jede Analyse illusorisch machen. Die Untersuchungen sollen an anders gefärbten Proben fortgesetzt werden.

Neben den genannten Metallbeizen (Chrom, Aluminium, Eisen) treten die Oxyde anderer Schwermetalle in ihrer Anwendung als Beizen sehr zurück. Gerbsaures Bleioxyd will A. Bonnet [3]) durch successives Behandeln der Faser mit alkalischer Bleioxydlösung und Tannin fixiren und durch Einwirkung von übermangansaurem Kali in einen Manganbister verwandeln, der als solcher oder als Untergrund für Anilinschwarz angewandt werden soll, anscheinend ohne technischen Erfolg.

Die Fixirung des Bleioxydes erfolgt durch Tränken der Baumwolle mit einer Lösung von Bleiglätte in Natronlauge und Einhängen in fliefsendes Wasser. Das auf der Faser befestigte Blei-

---

[1]) E. Kopp, Ber. 8, 980; Rosenstiehl, Bull. soc. ind. Mulh. 1875, p. 56; Saget, Mon. scient. 1883, p. 1086; Liechti u. Suida, Mittheil. techn. Gewerbemus. Wien 1885, S. 1; 1886, S. 1. — [2]) Ber. 27, 3009; vergl. auch Jahrb. 3, 521. — [3]) Bull. soc. Mulh. 1894, p. 82; Färberztg. 5, 307, 389.

oxyd kann aufserdem durch Schwefelnatrium in braunschwarzes Schwefelblei, durch kalte Bichromatlösung in Chromgelb übergeführt werden etc.

Ch. Steiner[1]) schlägt auf Baumwollengarn Ferrocyankupfer nieder und entwickelt darauf ein Dampfanilinschwarz, welches bei dieser Vorbehandlung unempfindlich gegen schweflige Säure, unvergrünlich und nicht abrufsend werden soll.

Von Interesse ist die Verwendung von Ferrocyansalzen als Beizen für basische Farbstoffe, die bisher fast ausschliefslich mit Tannin und Antimonoxyd fixirt wurden. Dafs dieselben mit Ferrocyan- und Ferricyankalium unlösliche Niederschläge liefern, ist seit längerer Zeit bekannt, doch haften dieselben nicht genügend auf der Faser, um praktische Verwendung finden zu können.

Nach Angaben von F. Oswald[2]) liefert jedoch Ferrocyanzink hinsichtlich der Waschechtheit der erzielten Färbungen ein sehr viel besseres Resultat, und zwar gestattet das Verfahren eine bequeme Herstellung bunter Muster auf Anilinschwarzfonds, welcher in bekannter Weise mit salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und Ferrocyankalium geklotzt wird; die farbigen Muster wurden durch Aufdruck einer verdickten Mischung des betr. (basischen) Anilinfarbstoffes mit 5 Proc. Zinksulfat und 20 Proc. Magnesiumacetat und Behandeln im Mather-Platt hergestellt. Derselbe Effect wurde bisher nach dem Verfahren von F. F. Grafton[3]) durch Klotzen von Anilinschwarz auf mit gerbsaurem Antimon präparirtem Gewebe und Aufdrucken der mit Natriumacetat versetzten Anilinfarbe erzielt. An dieser Stelle sei bemerkt, dafs Natriumacetat natürlich auch bei dem Verfahren zur Herstellung von Anilinschwarz auf Wolle nach F. V. Kallab (K. Oehler[4]) als Reserve für weifse oder farbige Muster auf schwarzem Fonds benutzt werden kann[5]).

An Stelle der bekannten Antimonsalze organischer Säuren, die in Verbindung mit Tannin als Beizen zur Fixirung basischer Farbstoffe benutzt werden, schlägt Th. Mayr[6]) Alkalidoppelsalze des Antimonfluorids (SbF_3) vor. P. Sisley[7]) beschreibt eine quantitative Bestimmungsmethode des Tannins, die auf einer Isolirung desselben durch Fällen mit ammoniakalischer Zinklösung und Titration des wieder gelösten mit Kaliumpermanganat und Indigcarmin beruht.

Besonderer Werth wird in neuerer Zeit häufig auf die Alkaliechtheit von Ausfärbungen, auf die Unempfindlichkeit derselben gegen schwache Alkalien (kalkhaltiger Strafsenschmutz z. B.) gelegt. Mehr oder weniger alkaliunecht sind namentlich Farbstoffe, welche Hydroxylgruppen enthalten, deren Salze eine andere Nuance zeigen,

[1]) D. R.-P. 73667. — [2]) Bull. soc. Mulh. 1894, p. 264. — [3]) D. R.-P. 70793. — [4]) Jahrb. 3, 527. — [5]) D. R.-P. 71729. — [6]) D. R.-P. 76168. — [7]) Journ. soc. of Dyers and Col. 1894, p. 124.

als der freie Farbstoff. So beeinflufst die Anwesenheit von Naphthionsäure in Baumwollazofarbstoffen die Alkaliechtheit günstig, die Säureechtheit ungünstig (M. D. Bona [1]), die Anwesenheit von 2 Mol. Salicylsäure (z. B. im Brillantgelb) bedingt Alkaliempfindlichkeit, die zum grofsen Theil durch Alkylirung der Hydroxylgruppen beseitigt wird, auch wenn dieselbe nach den Untersuchungen von R. Meyer und J. Schäfer [2]) keine vollständige ist.

Die Wichtigkeit der Herstellung farbiger Muster auf Indigofonds hat auch im vergangenen Jahre wieder zur Ausarbeitung einiger neuen Verfahren veranlafst. Auf die Verwendung der beständigen Isodiazoverbindungen hierfür wurde bereits hingewiesen. Ueber eine Reservage von Azofarbstoffen bei Indigodampfblau berichten L. Bloch und C. Schwarz [3]). Druckt man ein farbiges Muster mittelst einer Diazoverbindung auf mit β-Naphtolnatrium und Glucose präparirtem Gewebe, hierauf Indigweifs über, dämpft, oxydirt und wäscht, so bleibt Indigblau nur an den nicht vorbedruckten Stellen haften und man erhält bunte Muster auf blauem Fond. Nach dem umgekehrten Princip läfst sich Indigofonds durch Bedrucken mit Benzidinfarbstoffen, die mit alkalischem Ferricyankalium versetzt sind, bunt ätzen (G. Stein [4]).

Aehnliche Effecte, die den gestellten Ansprüchen an Echtheit in vielen Fällen genügen, erhält man auch durch Aetzen eines aus Diaminblau, Diaminblauschwarz etc. hergestellten Fonds mit Reductionsmitteln und Farbstoffen, welche nicht oder nur vorübergehend reducirt werden, wie Safranin, Thioflavin, Primulin u. a.

---

[2]) Färberztg. 5, 322, 325. — [2]) Ber. 27, 3355; s. Cap. Theer- u. Farbenchemie. — [3]) Bull. soc. Mulh. 1894, p. 260. — [4]) Färberztg. 5, 269.

Photographie.

Von

J. M. Eder und **E. Valenta.**

Manche lichtempfindliche Substanzen sind bei starkem Lichte relativ viel empfindlicher, als bei schwachem. Dies gilt z. B. von Asphalt, Chromgelatine etc. Bei langer Belichtung und schlechtem Lichte geben diese Körper niemals so brillante Copien, als bei gutem Lichte und entsprechend kürzerer Belichtungsdauer; diese Thatsache, welche von verschiedenen Seiten wiederholt constatirt wurde [1]), befindet sich nun offenbar mit dem Phänomen der verschiedenen Anfangswirkung bei photochemischen Processen im innigen Zusammenhange. Die Untersuchungen von Michalke, Elder, Hurter und Driffield und Abney stellten die obige Thatsache genauer fest.

Die Abweichungen von der Regel: die Stärke der photographischen Wirkung ist gleich dem Producte von Belichtung und Lichtintensität, wurden zuerst von Michalke [2]) durch Sensitometerversuche genauer festgestellt.

Abney [3]) belichtete eine wenig empfindliche Platte bei Normallicht (Amylacetatlampe) einmal 10 Secunden lang in einer Entfernung von 65 cm, ein anderes Mal 1440 Secunden bei einem Abstande von 780 cm. Das Product aus Entfernung und Lichtintensität war in beiden Fällen gleich, deshalb hätte dieselbe chemische Wirkung erfolgen sollen, trotzdem ergab die lange andauernde Exposition bei schwachem Lichte nur den vierten Theil des Effectes bezüglich der Dichtigkeit des entwickelten Lichtbildes. Diese Differenz wird

---

1) Brit. Journ. of Photogr. 1893, Nr. 1704; Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 149 bis 191. — 2) Photogr. Mitth. 1890, S. 262; 1894, S. 53. — 3) Für enge Grenzen wurde die Richtigkeit dieser Regel von Bunsen und Roscoe constatirt (Eder, Handb. d. Photogr., 2. Aufl., 1 (1), 291, 293, 385.

um so gröſser, je geringer die Empfindlichkeit der betreffenden Platten ist. Bei hochempfindlichen Platten decken sich die Resultate fast vollkommen, so daſs die obige Regel für den Fall gilt, daſs die Lichtintensitäten nicht allzu weit von einander abweichen. Dies ist wahrscheinlich der Grund, weshalb wenig empfindliche Platten viel härtere und im Chlorsilber viel brillantere Bilder geben, als die empfindlicheren Sorten. — Abney fand ferner bei seinen Versuchen, daſs eine intermittirende, rasch auf einander folgende Belichtung (rotirender Spalt) weniger chemische Wirkung auf photographischen Platten ergiebt, als eine gleich lange ununterbrochene Belichtung. Je gröſser das Intervall (d. h. die Pause, in welcher keine Belichtung stattfand) bei der intermittirenden Beleuchtung war, um so geringer war der Effect der Belichtung, selbst wenn die gesammte Belichtungsdauer dieselbe geblieben war. Bei Momentbelichtungen (rotirende Trommel) hat die Kürze der Belichtungszeit einen merklichen Einfluſs auf die Dichte; eine Summe von sehr kurzer Momentbelichtung giebt ein weniger intensives photographisches Silberbild, als eine ebenso lange Wirkung längerer Belichtungen.

Lumière, Scheiner sowie Weber[1]) konnten eine relativ geringere Wirkung der intermittirenden Beleuchtung gegenüber einer ebenso langen continuirlichen nicht nachweisen.

Für die Praxis kann man annehmen, daſs innerhalb der Grenzen der üblichen Belichtung das Product aus Lichtintensität (J) und der Wirkungsdauer (T) bei denselben Platten dieselbe photographische Wirkung zeigt, oder daſs der photographische Effect der Exposition $(E) = J \times T$ ist. Bei schwachem Lichte tritt jedoch eine Abweichung ein, indem hierbei eine verhältniſsmäſsig gröſsere Expositionszeit erforderlich ist, weshalb diese Regel auf keine exacte Gültigkeit Anspruch machen kann.

Ueber die photographischen Eigenschaften der Verbindungen des Molybdäns, Wolframs und des Chroms schrieb H. Niewenglowsky[2]). Läſst man einige Minuten lang ein Blatt Gelatinepapier auf einer 5proc. Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat [$Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$] schwimmen, trocknet im Dunklen und setzt das grünlich gewordene Papier hinter einem Negativ dem Sonnenlichte aus, so erhält man ein schönes blaues Bild, dessen Entstehung Niewenglowsky auf die Bildung eines Gemisches der Oxyde MoO_3 und Mo_2O_7 zurückführt.

Wenn man zu der alkalischen Lösung eines wolframsauren Salzes Salzsäure im Ueberschusse setzt, bildet sich ein weiſser gelatineartiger Niederschlag ($WO_4H_2 . H_2O$), derselbe löst sich im

[1]) Photogr. Mitth. 1894, 31, 71. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 24.

Ueberschusse von Salzsäure und diese Lösung ertheilt dem Papiere oder Baumwollenzeuge, das damit imprägnirt wurde, die Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit, man erhält unter einem Negative blaue Bilder, jedoch ist die Lichtempfindlichkeit geringer, als bei Molybdänsalzen.

Analoge Resultate können mit Chromsalzen erzielt werden, Kaliumbichromatlösung, welcher Salzsäure zugesetzt wurde, auf Papier aufgetragen, macht dasselbe lichtempfindlich; man erhält unter einem Negative blaue Bilder.

Diese Veränderungen seien auf Reductionserscheinungen zurückzuführen, welchen Molybdänsäure-, Wolframsäure-, Metawolframsäure- resp. -Chromsäurehydrat zu Grunde liegt. Der Sauerstoff wird bei der Reaction durch das Papier, Gewebe resp. die Gelatine, welche den Träger der lichtempfindlichen Substanz bildet, gebunden.

Die Fixirung der Bilder hat der Autor nicht durchgeführt.

Gebrüder Lumière[1]) studirten das photochemische Verhalten der Vanadiumsalze und fanden, dafs man mit einigen dieser Salze, insbesondere mit weinsaurem Kalium-Vanadiumsalz, wie man es in Lösung erhält, wenn man Vanadiumpentoxyd mit einer Lösung von doppeltweinsaurem Kali schüttelt, sehr lichtempfindliche Papiere herstellen kann, welche sich mehrere Wochen ohne Zersetzung halten. Der hohe Preis der Vanadiumsalze bildet von vornherein ein Hemmnifs für die praktische Verwendung derselben.

A. Richardson[2]) stellte eingehende Versuche über die Wirkung des Lichtes auf Oxalsäure an. Aus denselben ergiebt sich zunächst, dafs die bekannte langsame Zersetzung verdünnter Oxalsäurelösungen eine Oxydation ist, die nur bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff und im Lichte stattfindet.

Gegen Licht geschützte oder gegen Sauerstoff abgeschlossene Lösungen bleiben ganz unverändert, Mikroorganismen haben fast keinen Einflufs. Der Oxydationsverlauf wird durch folgende Regeln bestimmt: Bei der Zersetzung der Oxalsäure im Lichte und bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht aus dem Kohlenstoff nur Kohlenoxyd ohne ein nachweisbares Zwischenproduct.

Ist überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so wird der Wasserstoff der Säure zu Wasserstoffhyperoxyd oxydirt — bei ungenügendem Sauerstoff bildet sich Wasser.

Ist kein Sauerstoff, wohl aber Wasserstoffhyperoxyd vorhanden, so erfolgt eine Oxydation auf Kosten des letzteren. Sind beide vorhanden, so wird vorzugsweise Sauerstoff verbraucht.

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 65. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, S. 505.

Thorpe, Hummel und Perkin[1]) stellten Versuche über die Einwirkung von Licht auf gefärbte Zeuge an, bei welchen auch der Einfluſs der Beizen in Betracht gezogen wurde.

J. Jolly[2]) in Dublin studirte den Einfluſs der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Trockenplatten. Temperaturschwankungen von 0 bis 30° C. haben, wie Eder nachwies, keinen Einfluſs auf die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten, dagegen wird die Empfindlichkeit dieser Platten bedeutend geringer, wenn die Temperatur auf — 80° C. sinkt. Jolly kühlte die Rückseite einer Platte mittelst fester Kohlensäure und Schnee zur Hälfte ab und erwärmte die andere Hälfte während der Belichtung. Die kalte Hälfte ergab bei der Entwickelung nur geringe Lichtwirkung, die warme dagegen entwickelte sich kräftig. — Noch stärker ist die Differenz bei orthochromatischen Platten. Die orthochromatische Wirkung ist, wie Jolly mittelst Spectrumaufnahmen constatirte, bei stark gekühlten Platten eine sehr geringe, so daſs solche Aufnahmen fast jenen auf gewöhnlichen Platten entsprechen.

E. Valenta[3]) veröffentlichte eine Reihe von Versuchen über die Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der Tabelle (S. 591) enthalten.

Aus diesen Zahlen geht unmittelbar hervor, daſs die meisten in der photographischen Praxis verwendeten Lösungsmittel nicht den betreffenden Umsetzungsgleichungen entsprechende Mengen von Silberhaloidsalzen lösen. Interessant für den Praktiker ist in dieser Beziehung das Verhalten des Natriumthiosulfates und des Cyankaliums, weil diese Stoffe als Fixirmittel in der Photographie verwendet werden. Bei ersterem sollte die Umsetzung nach der Gleichung



$$3\,Na_2S_2O_3 + 2\,AgCl(Br, J) = Ag_2S_2O_3 \,.\, 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,NaCl(Br, J)$$

vor sich gehen, doch stimmen die gefundenen Zahlen keineswegs mit jenen überein, welche sich aus dieser Gleichung berechnen lassen. Es setzt sich vielmehr das Jodsilber bei mittleren Temperaturen (18 bis 24° C.) selbst bei mehrtägigem Digeriren mit überschüssigem Natriumthiosulfat in wässeriger Lösung nur zum Theil in das lösliche Thiosulfatdoppelsalz um, und deshalb vermögen Lösungen von Natriumthiosulfat nur ungefähr den zehnten Theil Jodsilber gegenüber Brom- und Chlorsilber aufzulösen. Dagegen zeigte es sich, daſs Chlor- und Bromsilber ungefähr dieselbe Löslichkeit in Natriumthiosulfatlösungen besitzen.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1894, S. 906. — [2]) Brit. Journ. of Photogr. 1894, p. 953. — [3]) Sitzungsberichte d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien 103, April 1894.

Lösungsmittel	Concentration	100 g Lösung vermögen aufzulösen Gramm:			Anmerkungen
		Ag Cl	Ag Br	Ag J	
Natriumthiosulfat . . .	1 : 100	0,40	0,35	0,03	Die Bestimmungen wurden bei 20° C. gemacht.
„	5 : 100	2,00	1,90	0,15	
„	10 : 100	4,10	3,50	0,30	
„	15 : 100	5,50	4,20	0,40	
„	20 : 100	6,10	5,80	0,60	
Ammoniumthiosulfat . .	1 : 100	0,57	—	—	Für Brom- und Jodsilber ergab sich ein ähnliches Auflösungsvermögen wie bei Natriumthiosulfat.
„	5 : 100	1,32	—	—	
„	10 : 100	3,92	—	—	
Natriumsulfit	10 : 100	0,44	0,04	0,01	25° C.
„	20 : 100	0,95	0,08	0,02	
Ammoniumsulfit	10 : 100		Spuren		
Ammoniumcarbonat . .	10 : 100	0,05	—	—	
Ammoniak	3 proc.	1,40	—	—	
„	15 „	7,58	—	—	
—	—	—	—	—	
Magnesiumchlorid . . .	50 : 100	0,50	—	—	
Cyankalium	5 : 100	2,75	6,55	8,23	25° C.
Rhodanammonium . . .	5 : 100	0,08	0,21	0,02	20° C.
„	10 : 100	0,54	2,04	0,08	
„	15 : 100	2,88	5,30	0,13	
Rhodankalium	10 : 100	0,11	0,73		25° C.
Rhodancalcium	10 : 100	0,15	0,53	0,03	
Rhodanbaryum	10 : 100	0,20	0,35	0,02	
Rhodanaluminium . . .	10 : 100	2,02	4,50	0,02	
Thiocarbamid	10 : 100	0,83	1,87	0,79	25° C.
Thiosinamin	1 : 100	0,40	0,08	0,008	
„	5 : 100	1,90	0,35	0,05	
„	10 : 100	3,90	0,72	0,09	

Die angeführten Resultate stimmen auch vollkommen mit den in der photographischen Praxis gemachten Erfahrungen, die leichtere oder schwerere Fixirbarkeit von Brom- resp. Jodsilber betreffend, überein.

Das kräftigste aller Lösungsmittel ist unzweifelhaft das Cyankalium, welches insbesondere deswegen bemerkenswerth erscheint,

weil es Chlor-, Brom- und Jodsilber rasch löst. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dafs auch bei diesem Lösungsmittel das Auflösungsvermögen, welches sich aus der Gleichung



$$2KCN + AgCl(Br,J) = KCN.AgCN + KCl(Br,J)$$

ergiebt, nicht mit dem durch Versuche ermittelten übereinstimmt.

Das Cyankalium verhält sich entgegengesetzt dem Natriumthiosulfat; während bei diesem das Auflösungsvermögen der Reihe Chlor-, Brom-, Jodsilber entsprechend abnimmt, nimmt dasselbe bei Cyankalium zu. Das Cyankalium besitzt das gröfste Auflösungsvermögen für Jodsilber, das geringste für Chlorsilber, wie die in der Tabelle stehenden Zahlen zeigen. Es ist deshalb bekanntlich für jodsilberhaltige Schichten das am raschesten und kräftigsten wirkende Fixirmittel, welches im geringen Ueberschusse Jodsilber löst, während bei Verwendung von Natriumthiosulfat in diesem Falle ein bedeutender Ueberschufs des Lösungsmittels erforderlich ist, um eine vollkommene Fixage zu erzielen.

Eder und Valenta setzten ihre Untersuchungen über Spectralerscheinungen fort[1]).

Sie untersuchten die Absorptionsspectren farbloser und gefärbter Gläser, mit Berücksichtigung des Ultravioletts[2]). Das Spectrum des Kaliums, Natriums und Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen[3]) und „die verschiedenen Spectren des Quecksilbers“. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Erforschungen theilte Eder auf der 66. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien (24. bis 30. September 1894) in einem Vortrage der 4. Sitzung der vereinigten Abtheilungen für Chemie und für Physik am 27. September 1894 mit. Von Eder und Valenta wurden die Absorptionsspectren der neuen Jenenser Glassorten mittelst des Quarzspectrographen photographirt. Ferner die Spectren von farbigen Glasflüssen bekannter Zusammensetzung, wobei es sich zeigte, dafs diese Spectren der Kundt'schen Regel gehorchen. Von den oben genannten Elementen wurden Flammen, Funken- und Bogenspectren untersucht. Die Mascart'schen sowie Kayser und Runge'schen Numerirungen der Cadmiumlinien wurden rectificirt. Eder und Valenta entdeckten ferner ein neues Bandenspectrum des Quecksilbers; das Linienspectrum dieses Elementes wurde sichergestellt. Da das Molekül des Quecksilberdampfes nur aus einem Atome besteht, so ergiebt sich aus den obigen Beobachtungen

---

[1]) Siehe unser Ref. d. Jahrb. 3, 533. — [2]) Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien 1894. — [3]) Ibid.

die Unhaltbarkeit der Lockyer'schen Theorie der Bandenspectren, welche derselbe dem Molekül zuschreibt, und Wüllner's Theorie wird hiermit hinfällig.

Sehr interessante Versuche, betreffend die Wirkung von Farbensensibilisatoren auf Bromsilbergelatinetrockenplatten, stellte Dr. G. Eberhard[1]) an.

Neue Sensibilisatoren für Bromsilbergelatinetrockenplatten beschrieben Eder und Valenta[2]).

Von den untersuchten blaustichigen Rose bengal-Sorten erwies sich das Tetrajodtetrachlorfluoresceïn[3]) als das am günstigsten wirkende Präparat. Die sensibilisirende Wirkung dieses Körpers erhebt sich zu einem Maximum im Grüngelb vor der Fraunhofer'schen Linie D und läfst eine deutlich sensibilisirende Wirkung bei $D\,{}^1/_4\,C$ erkennen.

Es wurden einige Rhodamine untersucht, unter denen Rhodamin 3B der Badischen Anilin- und Sodafabriken in Ludwigshafen a. Rh. sich als ein guter Sensibilisator erwies. Der genannte Farbstoff ist Tetraäthylrhodaminäthylester. Das Maximum der Sensibilisirung, welche durch Baden der Bromsilbergelatineplatten in verdünnten Lösungen dieses Körpers erreicht wird, liegt bei $E\,{}^3/_4\,D$ und erstreckt sich die sensibilisirende Wirkung bis $D\,{}^1/_2\,C$. Noch günstiger gestaltet sich die Wirkung bei Tetrachlortetraäthylrhodamin-Chlorhydrat und beim Tetrachlortetraäthylrhodaminmäthyläther. Die sensibilisirende Wirkung dieser Farbstoffe reicht bis $D\,{}^1/_3\,C$ resp. $D\,{}^2/_3\,C$. Ferner wurde ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen hergestelltes Präparat: Nitrilorhodamin untersucht, dessen sensibilisirende Wirkung bis ins Orangeroth $D\,{}^1/_2\,C$ reicht.

Bei diesen Farbstoffen ist die relative Blauempfindlichkeit gröfser, als bei Erythrosin oder Rose bengale.

Als gute Sensibilisatoren für den grünen Spectralbezirk wurden Acridingelb und Acridinorange befunden. Das erstere verhält sich günstiger. Der untersuchte Farbstoff war Diamidodimethylacridinchlorhydrat von A. Leonhardt in Mühlheim (Hessen); es wurde ein geschlossenes Spectrum von $D\,{}^1/_2\,E$ bis gegen das Violett erhalten; deshalb dürfte sich dieser Farbstoff vortheilhaft als Sensibilisator bei Spectralarbeiten und zu Zwecken von Aufnahmen für den Dreifarbendruck erweisen.

R. E. Liesegang[4]) stellt eine Theorie der Entwickelung des Bromsilberbildes auf, welche darin gipfelt, dafs das Licht die Bromsilberkörner in der gereiften Emulsion einseitig zum sehr

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895. — [2]) Photogr. Corresp. 1894. — [3]) Von H. v. Grothe in Basel. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895.

kleinen Theile in Ag_2Br verwandle und der Entwickler dem ersten Ag_2Br-Molekül das Brom entziehe, wodurch zwei Atome Ag frei werden, von denen sich eines im Status nascens mit dem nächsten Molekül AgBr zu Ag_2Br verbindet u. s. w., bis der ganze Complex zu Ag reducirt ist.

Liesegang sucht mit Hülfe dieser Theorie die höhere Empfindlichkeit des gereiften Bromsilbers zu erklären.

Das latente Bild auf Brom- oder Chlorsilbergelatineplatten kann nach Le Roy[1]) durch alkalisch reagirende Lösungen von Alkalihyperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd entwickelt werden.

Das Bild tritt sehr langsam hervor, während sich an den Bildstellen Sauerstoffbläschen ansetzen. Beim Fixiren geht es sehr stark zurück, weil es nur zum kleinsten Theile aus metallischem Silber, zum anderen Theile aber aus höheren Oxydationsstufen des Silbers besteht.

Diese Art Entwickelung hat nur theoretisches Interesse.

Ueber die elektromotorische Scala der photographischen Entwickler schreibt G. Bredig[2]):

Bancroft und Neumann haben im Ostwald'schen Laboratorium gezeigt, dafs man die elektrolytischen Oxydations- und Reductionsmittel in eine absolute Spannungsreihe ordnen kann, welche direct die Tendenz zur Bildung positiver resp. zur Vernichtung negativer Zonen, also wohl auch sehr annähernd die allgemeine Reihenfolge in der Reductionskraft der betreffenden Körper angiebt. G. Bredig hat, da diese Reihe von Interesse für die Photographie ist, das absolute Potential des Bromsilbers und des Chlorsilbers berechnet und in die Bancroft-Neumann'sche Scala eingesetzt.

Name der Substanz	absol. Potential	
Zinnchlorür in Kalilauge	+ 0,30 Volt.	Starke Reductionsmittel
Hydroxylamin in Kalilauge	+ 0,06 „	Starke Reductionsmittel
Pyrogallol in Kalilauge	— 0,08 „	Starke Reductionsmittel
Hydrochinon in Kalilauge	— 0,23 „	Starke Reductionsmittel
Wasserstoff in Salzsäure	— 0,25 „	Starke Reductionsmittel
Kaliumferrooxalat	— 0,29 „	Starke Reductionsmittel
Bromsilber in 0,1 norm. Bromkalium	— 0,42 „	
Chlorsilber in 0,1 norm. Chlorkalium	— 0,57 „	
Natriumsulfit	— 0,58 „	
Thiosulfat	— 0,58 „	
Ferrocyankalium	— 0,60 „	
Hydroxylamin, sauer	— 0,64 „	
Natriumbisulfit	— 0,66 „	
Bromsilber in reinem Wasser	— 0,73 „	
Saures Ferrosulfat	— 0,79 „	
Chlorsilber in reinem Wasser	— 0,80 „	

[1]) Bull. Soc. franç. Photogr. 1895. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895.

Name der Substanz	absolut. Potential	
Kaliumferrioxalat	— 0,85 „	
Jod in Jodkalium	— 0,89 „	Starke Oxydationsmittel
Ferricyankalium	— 0,98 „	
Eisenchlorid	— 1,24 „	
Salpetersäure	— 1,26 „	
Brom in Bromkalium	— 1,43 „	
Chlor in Chlorkalium	— 1,67 „	
Kaliumpermanganat	— 1,76 „	

Je positiver und gröfser die Potentialdifferenz eines Körpers in obiger Reihe gegen das Halogensilber ist, um so stärker wird er unter sonst gleichen Umständen dasselbe reduciren. Nach obiger Scala wird z. B. in einer Kette

(Ag | AgBr in reinem Wasser | Pyrogallol in Kalilauge | Platin)

mit der elektromotorischen Kraft 0,65 (nach obiger Scala berechnet) in der Zeiteinheit $\frac{0,65}{0,44} = 1,5$ mal so viel Silber reducirt, als bei gleichem Gesammtwiderstande des Stromkreises in der Kette

(Ag | AgBr in reinem Wasser | Kaliumferrooxalat | Platin)

mit der nach obiger Tabelle berechenbaren elektromotorischen Kraft 0,44.

Lumière und Seyewetz[1]) berichten in der „Société française de Photographie" in Paris über eine neue Gruppe von Entwicklern aus der aromatischen Reihe, welcher Abhandlung wir die folgende Vorschrift, die Verwendung des Phenylhydroxylamins[2]) zur Entwickelung von Bromsilbergelatineplatten, entnehmen:

Phenylhydroxylamin	1 g
Natriumsulfitanhydrid	3 „
Wasser	100 ccm
Bromkalium, 10 proc. Lösung	6 „

Alkalizusatz verstärkt die Schleierbildung.

Dr. M. Andresen[3]) führte eine Reihe von Untersuchungen über den Zusammenhang der Constitution mit dem Entwickelungsvermögen von Substanzen innerhalb der Classe der Diamidophenole aus.

Seine Erfahrungen bestätigen die von Gebr. Lumière[4]) aufgestellten Sätze über den Zusammenhang zwischen Entwickelungsvermögen und Constitution bezüglich der aromatischen Verbindungen, welche zu den Dioxyphenolen, Diaminen und Amidophenolen gehören, nicht; ebenso wenig die Behauptung Lumière's, „dafs

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895. — [2]) Dieser erst ganz kürzlich von E. Bamberger entdeckte Körper entsteht durch Kochen von Nitrobenzol mit Wasser und Zinkstaub (Ber. d. d. chem. Ges. 27 (1894), 1348). — [3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 133. — [4]) Siehe unser Referat im 3. Jahrgange dieses Jahrbuches, S. 539; ferner Jahrb. 1 (1891), 509 ff.

die Substanzen, welche mehr als zwei OH- oder NH_2-Substitutionen enthalten (mit Ausnahme der symmetrisch trisubstituirten Körper), und vor Allem diejenigen, welche die entwickelnde Function mehrfach aufweisen und deren Molekül keine saure COOH-Gruppe enthält, im Stande sind, in neutraler oder sogar saurer Lösung die Entwickelung herbeizuführen". Verfasser führt bezüglich der ersteren Behauptung Lumière's an, dafs Eikonogen, also ein Naphtalinderivat, welches eine OH- und eine NH_2-Gruppe enthält, bereits mit Natriumsulfit allein, ohne Alkalizusatz, hinreichend kräftig entwickelt, um in der photographischen Praxis in dieser Weise Verwendung zu finden (Graphol von Mercier in Paris, Eikonogensulfit der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin).

Mit Bezug auf das Paramidophenol, also ein Benzolderivat mit einer OH- und einer NH_2-Gruppe, wurde vom Verfasser in „The American Annual of Photography" 1894, S. 181, mitgetheilt, dafs dasselbe, 1:200 in Wasser gelöst und mit 10 Theilen neutralem schwefligsauren Natron versetzt, Momentaufnahmen in ca. 15 Minuten mit guter Deckung entwickelt.

Hinsichtlich der zweiten Behauptung Lumière's wird die bekannte Thatsache hervorgehoben, dafs die Pyrogallussäure, welche drei HO-Gruppen enthält, nicht zu den Substanzen gerechnet werden kann, welche ohne Alkalizusatz ein ausgesprochenes Entwickelungsvermögen besitzen. (Vergl. Eder, Photogr. Correspondenz 1895, S. 118.)

Dr. Andresen studirte das Verhalten der neuen Laboratoriumsproducte, welche das Benzol mit der OH- und der NH_2-Gruppe liefert, bezüglich des Verhaltens ihrer Natriumsulfit enthaltenden Lösungen als Entwickler. Er fand folgende Resultate:

	Orthoverbindung entwickelt mit		Metaverbindung entwickelt mit		Paraverbindung entwickelt mit	
	Sulfit	Soda	Sulfit	Soda	Sulfit	Soda
$C_6H_4{OH \atop OH}$	nicht	kräftig	nicht	nicht	nicht	kräftig
$C_6H_4{NH_2 \atop NH_2}$	nicht	ziemlich kräftig	nicht	nicht	schwach	ziemlich kräftig
$C_6H_4{OH \atop NH_2}$	schwach	ziemlich kräftig	nicht	nicht	ziemlich kräftig	kräftig

Verfasser untersuchte ferner das Verhalten der sechs isomeren Diamidophenole in wässeriger sulfithaltiger Lösung, welches folgende Zusammenstellung zum Ausdruck bringt:

I.

OH, NH_2, NH_2

Gruppenpaar	Entwickelt mit Sulfit
Ortho $OH : NH_2$	schwach
Meta $OH : NH_2$	nicht
Ortho $NH_2 : NH_2$	nicht

Verbindung entwickelt mit Sulfit: schwach

II.

OH, NH_2, NH_2

Gruppenpaar	Entwickelt mit Sulfit
Ortho $OH : NH_2$	schwach
Para $OH : NH_2$	ziemlich kräftig
Meta $NH_2 : NH_2$	nicht

Verbindung entwickelt mit Sulfit: kräftig

III.

OH, NH_2, NH_2

Gruppenpaar	Entwickelt mit Sulfit
Ortho $OH : NH_2$	schwach
Para $NH_2 : NH_2$	schwach
Meta $OH : NH_2$	nicht

Verbindung entwickelt mit Sulfit: ziemlich kräftig

IV.

OH, NH_2, NH_2

Gruppenpaar	Entwickelt mit Sulfit
Ortho $OH : NH_2$	schwach
Ortho $OH : NH_2$	schwach
Meta $NH_2 : NH_2$	nicht

Verbindung entwickelt mit Sulfit: ziemlich kräftig

V.

OH, NH_2, NH_2

Gruppenpaar	Entwickelt mit Sulfit
Meta $OH : NH_2$	nicht
Para $OH : NH_2$	ziemlich kräftig
Ortho $NH_2 : NH_2$	nicht

Verbindung entwickelt mit Sulfit: ziemlich kräftig

VI.

OH, NH_2, NH_2

Gruppenpaar	Entwickelt mit Sulfit
Meta $OH : NH_2$	nicht
Meta $OH : NH_2$	nicht
Meta $NH : NH_2$	nicht

Verbindung entwickelt mit Sulfit: nicht

und fand die theoretischen Erwägungen durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Auf die Verwendung von Naphtalinderivaten in der Photographie wurde der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation ein Patent ertheilt, und zwar das D. R.-P. 50265 auf die Verwendung von Diamidonaphtalinsulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren. Der Patentanspruch lautet:

Anwendung der nachstehend genannten Diamidonaphtalinsulfosäuren und Amidonaphtolsulfosäuren zur Entwickelung photographischer Bilder in Schichten, welche Chlor-, Brom- oder Jodsilber allein oder gleichzeitig verschiedene Mengen von zwei oder drei Halogensilbersalzen (Chlor-, Brom- und Jodsilber) enthalten:

a) Diamidonaphtalinsulfosäuren, welche durch Reduction von Azofarbstoffen aus aromatischen Basen und α-Naphtylaminmonosulfosäuren, β-Naphtylaminmonosulfosäuren, α-Naphtylamindisulfosäuren, β-Naphtylamindisulfosäuren erhalten werden können;

b) Amidonaphtolsulfosäuren, welche durch Reduction der Nitrosoverbindungen oder der Azofarbstoffe aus α-Naphtolmonosulfosäuren, β-Naphtolmonosulfosäuren, α-Naphtoldisulfosäuren, β-Naphtoldisulfosäuren darstellbar sind.

Ferner als Zusatz zu diesem Patente ein D. R.-P. 53549 auf die Anwendung der nachstehend genannten Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren, Amidonaphtole und Naphtylendiamine zur Entwickelung photographischer Bilder als Ersatz der im Patent Nr. 50265 beschriebenen Naphtalinderivate:

I. Dioxynaphtaline, und zwar:

1. α-Naphtohydrochinon,
2. β-Naphtohydrochinon,
3. $\alpha_1 \alpha_3$-Dioxynaphtalin,
4. $\alpha_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin,
5. $\alpha_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin,
6. $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin;

II. Dioxynaphtalinmonosulfosäuren (D. R.-P. 50506);

III. Dioxynaphtalindisulfosäuren (D. R.-P. 49857);

IV. Amidonaphtole, und zwar:

1. α_1-Amido-α_2-naphtol,
2. α_1-Amido-β_1-naphtol,
3. β_1-Amido-β_3-naphtol;

V. Naphtylendiamine, und zwar:

1. $\alpha_1 \beta_1$-Naphtylendiamin,
2. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin.

Die genannte Firma erhielt zu diesen Patenten noch ein zweites Zusatzpatent, D. R.-P. 76208, auf die Verwendung folgender Substanzen als Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten:

1. α-Amido-β-naphtolmonosulfosäure (Journ. f. prakt. Chem., N. F., **44**, 251 ff.).

2. α-Amido-β-naphtoldisulfosäure, dargestellt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Nitrosoverbindung der β-Naphtol-β-monosulfosäure, Schäffer.

3. α-Amido-β-naphtoldisulfosäure, dargestellt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Nitrosoverbindung der β-Naphtol-β-monosulfosäure *F.*

4. α-Amido-β-naphtolcarbonsulfosäure, erhalten durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Nitrosoverbindung der β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 216°.

Das Verfahren zum Entwickeln mit diesen Substanzen schliefst sich dem im D. R.-P. 50265 und 53549 beschriebenen an.

H. Gädicke veröffentlichte unter dem Titel „Der Einfluſs der Gelatine auf die doppelte Zersetzung der Salze“ eine Abhandlung[1]), in welcher er seine Versuche, betreffend die sogenannten kornlosen Emulsionen, bespricht und die Behauptung aufstellt, daſs in solchen Bromsilbergelatineemulsionen ein Theil der Salze sich als freies Silbernitrat neben freiem Bromkalium vorfindet.

Diese Behauptung wird von E. Cohen[2]) widerlegt.

W. H. Prestwich[3]) meldete ein Patent für photographische Emulsionen, welche keine Lichthöfe geben, an.

Diesen Zweck erreicht er durch Zusatz von 2 Thln. Stärke (Arrow-root) auf 3 Thle. Gelatine in der Emulsion bei einer Temperatur von 130 bis 160° F.

1. Bromsilberemulsion:

Wasser	20 Unzen,
Nelsongelatine (Nr. 1) . .	300 grains,
Stärke	200 grains;

bei 140° F. werden 200 grains Bromammonium zugesetzt, dann eine concentrirte Lösung von 200 grains Silbernitrat, welche mit so viel Ammoniak versetzt wurde, als zur Auflösung des entstandenen Niederschlages eben nöthig ist, bereitet und dieselbe sowie 10 grains trockenes Silbernitrat, in einer Unze Alkohol gelöst der Gelatinelösung zugefügt.

2. Chlorsilberemulsion zum Auscopiren oder für Entwickelung erhält man mittelst Wasser 20 Unzen, Stärke 200 grains, Gelatine 600 grains, krystallisirte Soda 50 grains,

---

1) Photogr. Wochenbl. 1894. — 2) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 103. — 3) Brit. Journ. of Photogr. 1894, p. 170.

Citronensäure 50 grains, Chlorbaryum 53 grains, wozu nach erfolgter Lösung 150 grains Silbernitrat, in 1 Unze Alkohol gelöst, kommen. — Wir bemerken hierzu, dafs Zusätze von Stärke zur Gelatineemulsion nicht neu ist, da in Eder's Handb. (Photographie mit Bromsilbergelatine) 1890, S. 58 bereits hierüber berichtet wird (Anm. der Ref.).

Baron Hübl[1]) bedient sich zur Herstellung eines Mattpapieres, das sehr leicht Platintonung annimmt, des Albuminprocesses. Derselbe benutzt zur Erzeugung der matten Schichten gesalzene 2proc. Arrow-rootlösung, welche mit $^1/_4$ bis 1 Thl. geschlagenem Hühnereiweifs versetzt wird. Diese Flüssigkeit wird mittelst Pinsels auf das zu präparirende Papier aufgetragen und mit einem breiten Pinsel „vertrieben".

Das Papier wird auf einem 12proc. Silberbade, welchem 1 bis 6 Proc. Citronensäure zugesetzt wurde, gesilbert. Zum Tonen dient ein Tonfixirbad oder ein Platintonbad.

Ein selbsttonendes Celloidinpapier stellt Kolby[2]) in Zwickau durch Mischung von Chlorsilbercollodion mit löslichem Goldsalz her (D. R.-P. 77162). Dieses Papier bedarf keines Tonbades oder Tonfixirbades, sondern tont im gewöhnlichen Fixirbade — solche Emulsionen, welche Chlorgold enthalten, stellte bereits Standage[3]) 1891 her (Anm. der Ref.).

Eine einfache Giefsmaschine zur Fabrikation von Celloidinpapieren, welche sehr leistungsfähig und dabei billig ist, construirte Zink. Die Emulsion läuft bei dieser Maschine auf das zu präparirende Papier, welches mit dem Giefskörper einen Behälter für dieselbe bildet.

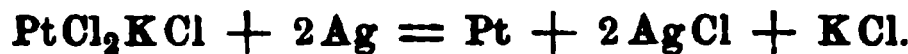
Immer steigender Beliebtheit erfreuen sich heute Emulsionscopirpapiere mit matter Oberfläche. Dieselben geben in gewissen Goldtonbädern oder in Platintonbädern getont platindruckartige Bilder, nehmen leicht Retouche an und besitzen keine so leicht verletzbare Schicht, wie sie z. B. häufig den Celloidinpapieren des Handels eigenthümlich ist. Matte Schichten bei Aristo-(Chlorsilbergelatine-)Papieren erhält man durch Zufügen von Stärke zur Gelatine und dünnen Gufs (s. d. Referat S. 599).

Die chemische Fabrik auf Actien in Berlin bringt ein Chlorsilbergelatinepapier mit gegerbter, sehr widerstandsfähiger Schicht in den Handel. Die Schicht dieses sogen. „Gelatoidpapieres" ist mit Hülfe von Formaldehyd gegerbt. Zur Tonung dieses Papieres werden Tonungspastillen empfohlen, dieselben enthalten Gold, Rhodansalze und Thonerde — wirken also an und für sich gerbend auf die Schicht (Anm. der Ref.).

---

[1]) Atelier d. Photogr. 1894, p. 3. — [2]) Der Photograph 1894, S. 169. — [3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 417.

Die modernen Emulsionsmattpapiere, welche für den Auscopirprocefs bestimmt sind, geben Copien, welche sich durch Behandlung mit Platinsalzlösungen mehr oder weniger leicht in platindruckähnliche Bilder überführen lassen, indem ein Theil des Silbers durch Platin ersetzt wird nach der Gleichung



$$PtCl_2KCl + 2Ag = Pt + 2AgCl + KCl.$$

E. Valenta studirte die Platintonung bei Weifsbrod's Celloidinmattpapier[1]). Er fand, dafs die gewöhnlich benutzten Platintonbäder (Kaliumplatinchlorür, Wasser und Salpetersäure) den Nachtheil haben, dafs die Copien beim nachherigen Fixiren gelbliche Töne in den Halbschatten und Lichtern annehmen. Weit besser als diese wirken Bäder mit saurem Natriumphosphat. Die Copien müssen mittelst kräftiger contrastreicher Matrizen hergestellt und ziemlich dunkel copirt werden. Sodann werden dieselben gewaschen, um sie von überschüssigen Silbersalzen zu befreien, und in folgendes Platintonbad gebracht:

Lösung *a*.

Wasser	500 g
Natrium biphosphoricum[2]) . .	50 g

Lösung *b*.

Wasser	500 g
Oxalsaures Kali	100 g

a und *b* wird gemischt und je 100 ccm dieser Vorrathslösung werden vor dem Gebrauche mit 1 ccm einer Kaliumplatinchlorürlösung (1:10) versetzt. In diesem Platintonbade nehmen die Copien rasch eine tiefschwarze Färbung an. Man beläfst sie so lange im Bade, bis der Ton in der Durchsicht ein gleichmäfsig grauschwarzer geworden ist. Bringt man die Bilder nach dieser Behandlung in ein gewöhnliches Fixirbad (Fixirnatron 1:10 in Wasser gelöst), so geht der graue Ton in einen angenehm braunen, ähnlich demjenigen der Platindrucke, welche unter Mithülfe von Quecksilbersalzen entwickelt werden, über. — Werden schwarze Töne gewünscht, so behandelt man die im Platintonbade getonten Copien statt im Fixirbade in einem Tonfixirbade. Hierzu erwies sich das von dem Verfasser angegebene „einfache Tonfixirbad“[3]) sehr gut verwendbar; dasselbe besteht aus:

Wasser	1000 ccm
Fixirnatron	200 „
Bleinitrat	10 „

(Auf je 100 ccm dieser Vorrathslösung werden in diesem Falle 100 ccm Wasser und 5 ccm Chlorgoldlösung [1:100] vor dem Gebrauche zugefügt.)

---

[1]) Photogr. Corresp. 1894, S. 232. — [2]) Bezogen von der chemischen Fabrik von Trommsdorf in Erfurt. — [3]) S. Photogr. Corresp. 1893.

Dasselbe Resultat, nur mehr blaugraue Töne, erhält man, wenn man die Bilder vor der Behandlung im Platintonbade in ein gewöhnliches Borax-Chlorgoldtonbad, wie es für Albuminpapierbilder gebräuchlich ist, bringt und dort so lange beläfst, bis dieselben in der Durchsicht eine purpurschwarze Farbe angenommen haben.

Als Platintonbad für Sepiatöne mit Eastman's Soliopapier (Gelatinepapier) empfiehlt die Eastman-Comp.[1]):

Kaliumplatinchlorür . . .	5	Thle.
Citronensäure	40	„
Kochsalz	40	„
Wasser	9000	„

Auch Palladiumsalze finden zu Tonungszwecken Verwendung.

Edwards[2]) empfiehlt für Copirpapiere Palladiumtonung, z. B. Chlorpalladiumlösung 15 Tropfen, 300 ccm Wasser und 1 bis 2 g Citronensäure, worin die Copien gebadet, dann mit Wasser, hierauf mit schwacher Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und fixirt werden. Der Ton ist sepiabraun. Auch ist der Zusatz von einigen Grammen Kochsalz zum Palladiumtonbade förderlich.

Unter der Bezeichnung „Mezzotype" verkauft eine englische Gesellschaft („The Carlotyp Comp.) ein gesilbertes Papier, welches mit Gold oder Platin getont und dann fixirt wird.

Palladiumsalze geben auf diesem „Mezzotypepapiere" Sepiatöne; man wäscht die Copie, bringt sie in ein Tonbad von

Chlorpalladiumlösung . . .	20	Tropfen,
Citronensäure	60	Grains,
Wasser	10	Unzen.

Das Tonen ist in fünf Minuten beendigt, wonach gewaschen und fixirt wird[3]).

Reeb[4]) untersuchte das Verhalten des Fixirnatrons gegen Säuren verschiedener Concentration, um die Bedingungen zu ermitteln, unter denen Schwefelwasserstoff (welcher Schwefelsilber mit Silbersalzen erzeugt) entsteht. Concentrirte (20 proc.) Fixirnatronlösung zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure unter Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure, ohne dafs sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Stark verdünnte Salzsäure aber giebt unter gleichen Umständen H_2S; organische Säuren (Citronensäure, Oxalsäure etc.) verhalten sich ähnlich. Viel gasförmige schweflige Säure giebt Schwefel aus SO_2 (ohne H_2S), während verdünnte Säure H_2S aus Fixir-

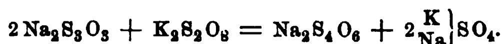
[1]) Brit. Journ of Photogr. 1894, p. 665. — [2]) Brit. Journ. of Photogr. 1894, p. 554. — [3]) Photogr. News 1894, p. 157. — [4]) Bull. de Photogr. Club, Paris 1894, p. 334.

natron entbindet. Daher ist die Anwendung freier schwefliger Säure zur Conservirung von Fixirbädern ausgeschlossen; saure schwefligsaure Salze (Bisulfite) zersetzen aber Fixirbäder nicht, sie bleiben klar und geben kein H_2S ab, daher sind solche Mischungen (Lainer's saures Fixirbad) rationell.

Um bei Verwendung des sauren Fixirbades und alkalischen Entwicklers leicht controliren zu können, ob das Bad noch wirklich sauer reagirt, fügt P. Baltin[1]) demselben etwas wässerige Aurinlösung zu; Säuren entfärben diesen Farbstoff, Alkaliüberschufs bewirkt Rothfärbung.

Nach Mercier[2]) soll Gegenwart von Ammonium- oder Natriumacetat die Ausscheidung von Schwefel aus angesäuerten Fixirnatronbädern verhindern (z. B. beim Ansäuern mit Citronensäure, Weinsäure etc.). Kochsalz soll die Zersetzung des Silberthiosulfates verlangsamen, deshalb schlägt derselbe Mischungen von 1000 Thln. Wasser, 75 Thln. Fixirnatron, 25 Thln. Kochsalz, 15 Thln. essigsaurem Natron als Fixirbad für Aristopapiere vor.

Zur Zerstörung von Spuren von Natriumthiosulfat, welche vom Fixiren in der Gelatineschicht der Trockenplatten nach dem Waschen zurückgeblieben sind, sowie zum gleichen Zwecke bei Papierbildern wird von H. W. Vogel[3]) das „überschwefelsaure" Kali empfohlen, welches die chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering) in Berlin unter dem Namen Anthion in den Handel bringt. Das überschwefelsaure Kali ($K_2S_2O_8$) verwandelt durch Oxydation das Natriumthiosulfat in tetrathionsaures Natron:



$$2\,Na_2S_2O_3 + K_2S_2O_8 = Na_2S_4O_6 + 2\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Danach brauchen 224 Thle. Fixirnatron (incl. Krystallwasser) 135 Thle. Anthion. Das Anthion übertrifft nun Eau de Javelle, Permanganat etc. dadurch, dafs es so gut wie gar nicht auf Silberbilder wirkt. Verf. liefs dasselbe in Lösung auf Silberbilder eintrocknen, ohne die geringste Veränderung zu bemerken.

Das Salz ist wasserfrei, löst sich in Wasser nur schwer, so dafs 2 g 100 g Wasser benöthigen. Am besten wendet man es in Lösungen 1:200 an, die man mit Hülfe lauwarmen Wassers herstellt. Die Lösungen sollen sich mit der Zeit zersetzen, sind deshalb kurz vor dem Gebrauche frisch anzufertigen.

Die kurze Zeit gewaschenen Copien oder Negative werden, um sie von den letzten Spuren Fixirnatron zu befreien, in einer Anthionlösung (1:200) fünf Minuten gebadet und dann wieder gewaschen.

---

[1]) Photogr. Wochenbl. 1894, S. 187. — [2]) Bull. Soc. franç. 1894, p. 365. — [3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 267.

Das als Argentotypcopirverfahren im Gebrauche stehende Silbercopirverfahren beruht auf der Zersetzung, welche auf Papier aufgetragene Mischungen von Silbersalzen mit Ferridoxalat bei der Belichtung unter einem Negative erleiden, und wurden die chemischen Vorgänge bei diesem Verfahren, welches analog der Platinotypie ist, von Eder bereits im Jahre 1892 ausführlich klargelegt[1]) und von E. Valenta[2]) Vorschriften zur Herstellung solcher Auscopirpapiere gegeben. In neuerer Zeit befafste sich Dr. Mallmann[3]) mit diesem Verfahren. Er mischt 1 Thl. Silbernitratlösung (16:100) mit 4 Thln. Ferridoxalatlösung (1:5); die Mischung soll sich nur schwach trüben und wird bei Lampenlicht mittelst Borstenpinsels auf rauhes oder glattes Papier gepinselt. Man kann auch Stärke beimischen, indem man 2 g Stärke mit 20 ccm Wasser verreibt, den dünnen Brei in 80 ccm Wasser giefst, aufkochen läfst und 20 g Ferridoxalat zusetzt (Filtriren durch Musselin). Copirt wird in der üblichen Weise; das Bild erscheint röthlich auf gelbem Grunde. Als Entwickler dient eine Mischung von 100 ccm Kaliumoxalat (16:100), 12 Tropfen Kaliumbichromat (1:25) und 4 Tropfen concentrirter Salpetersäure. Vermehrung des Chromates macht die Bilder brillanter. Man mischt in dreimal gewechseltem Wasser, das 10 Proc. Salpetersäure enthält, spült mit reinem Wasser ab und tont im Tonfixirbade (Bleinitrat, Chlorgold, Fixirnatron, Valenta's Tonfixirbad). Man kann auch Platin- oder Urantonbäder benutzen. Zu schwache Bilder lassen sich mit Pyrogallol, Eisessig und Silbernitrat verstärken; zu starke Bilder kann man aufhellen, wenn man mehr Salpetersäure ins Waschwasser giebt.

A. Lainer[4]) veröffentlichte die Resultate seiner Versuche über die Präparation von Platinpapier mit kalter Entwickelung. Er verwendet folgende Präparationsflüssigkeit:

A.	Kaliumplatinchlorür	10 Thle.
	Destillirtes Wasser	60 „
B.	Ammoniumbichromat	100 Thle.
	Destillirtes Wasser	60 „
	Oxalsäurelösung (1:10) . . .	30 „

7.2 ccm von A. werden mit 4.8 ccm der Lösung B. gemischt und diese Mischung auf mit Gelatine oder Arrow-root vorpräparirtes glattes Rivespapier gestrichen.

Ist grofse Brillanz der Copien erwünscht, so empfiehlt Lainer den Zusatz von Ammoniumbichromat, und zwar je nach Bedarf 0,1 bis 0,3 ccm (1:50).

[1]) Siehe unser Ref. d. Jahrb. 2, 1892, S. 546. — [2]) Photogr. Corresp. 1892. — [3]) Photogr. Rundschau 1894, S. 208. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 287.

Die Entwickelung der Copien geschieht kalt mit Kaliumoxalatlösung, welche mit etwas Oxalsäure angesäuert wurde. Ist das Copiren zu weit vorgeschritten, so mufs der Entwickler verdünnt werden.

Ueber die Natur des braunen Platinbildes schrieb v. Hübl[1]): Durch Zusatz von Palladium- oder Quecksilbersalzen zur Sensibilisirung des Eisenplatinpapieres lassen sich bekanntlich Platindrucke von rein braunem Farbenton erzielen. Die Ursache der braunen Färbung erklärt v. Hübl dadurch, dafs bei Gegenwart dieser Metallsalze das Platin in einer braunen Modification ausgeschieden werde. Er stützt diese Erklärung durch folgende Thatsachen:

1. Ein mit reinem Palladiumsalze hergestelltes Bild verschwindet vollkommen bei der Behandlung mit Salzsäure, und da alle Palladium- und Quecksilbercopien im Salzsäurebade heller werden, so mufs man schliefsen, dafs das bei der Entwickelung ausgeschiedene Palladium resp. die Quecksilberverbindung sich in der Säure löst. Eine Aenderung der Farbennuance ist hierbei nicht zu beobachten.

2. Weder Ammoniak noch Schwefelwasserstoff ändern die Farbe des braunen Quecksilberbildes.

3. Bromdampf bleicht das braune Bild, ohne die Nuance zu ändern.

4. Mit Säure reichlich behandelte Sepiadrucke lassen sich im Uranbade ohne Zuhülfenahme eines Reductionsmittels nicht tonen, und es scheinen die gegentheilig gemachten Beobachtungen sich auf ungenügend gesäuerte Bilder zu beziehen. Entfernt man bei solchen mit Uran getonten Copien das Ferrocyanuran mit Ammoniak, so erhält man wieder das ursprüngliche braune Bild.

Von dem genannten Autor ist auch ein Buch über den Platindruck erschienen, welches eine vorzügliche Anleitung zur Herstellung von Platinpapier und zur Behandlung dieses Papieres für jeden, der sich mit diesem schönen Druckverfahren beschäftigt, bietet.

J. W. Giffort[2]) bespricht die Wirkung der Lichtfilter für mikrophotographische Aufnahmen. Er empfiehlt das Benzaldehydgrün (Malachitgrün); dasselbe hat zwei sehr breite Absorptionsbänder, das eine beiläufig von B bis E. Das zweite von F bis $H_1 H_2$; es tritt somit nur Licht hindurch aus der Region A bis B, es ist dies ein schmales, rothes Band von geringer Intensität, aus der Zone E bis F und aus der Gegend von

---

[1]) A. v. Hübl, Der Platindruck (Encyklopädie der Photographie, Heft 13) bei W. Knapp, Halle a. S. 1895. — [2]) An inexpensiv Screen for monochromatic Light in Journ. Roy. Mikr. Soc. 1894, p. 164.

$H_1 H_2$ bis M ein schwaches, unsichtbares Band. Für uns ist nur das Band von E bis F von Interesse, es ist dies jene Stelle, wo das Licht von Grün in Blau übergeht. Durch Zusatz von etwas Pikrinsäure zur Lösung kann das ultraviolette Licht eliminirt werden. Je nach der Art des Lösungsmittels, Wasser, Glycerin, Cedernöl etc., wird das Band etwas hinsichtlich seiner Breite und Stellung beeinflufst. Irgend eine dieser Lösungen kann genügend concentrirt hergestellt werden, um in sehr dünner Schicht, die wenig dicker als ein Deckglas ist, genügende Intensität zu besitzen; man kann die Flüssigkeit auch am besten in einer Glaszelle, die von zwei Deckgläsern begrenzt ist, unterbringen. Gifford giebt schliefslich auch noch an, dafs es bei Benutzung dieses Lichtfilters unnöthig ist, orthochromatische, resp. speciell für diesen Theil des Spectrums sensibilisirte Platten zu verwenden, und dafs das Licht bedeutend heller ist, als das durch Kupferchromatlösungen gegangene.

W. C. Borden[1]) veröffentlicht ein Verfahren, Mikrophotogramme mit stereoskopischem Effect herzustellen, welches darauf beruht, zwei über einander liegende, aber an einander stofsende Schichten des Präparates zu photographiren, was durch entsprechend höhere resp. tiefere Einstellung möglich ist, und diese beiden Bilder durch gleichzeitige Betrachtung im Stereoskop zu einem einzigen zu vereinigen. Man erhält auf diese Art eine gewisse Tiefenperspective und Plasticität, wie wir sie durch Auf- und Abdrehen der Mikrometerschraube beim mikroskopischen Beobachten zu erreichen trachten.

In ganz ähnlicher Weise wie Borden sucht Haufsmann, der sein Verfahren in den Verhandlungen der Berliner Physiologischen Gesellschaft beschreibt, zu stereoskopischem Effect in der Mikrophotographie zu kommen.

Dr. R. Neuhaufs[2]) theilte seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Photographie in natürlichen Farben nach dem Interferenzverfahren mit.

Er bezweifelt die Richtigkeit der Zenker'schen Theorie, auf welcher sich Lippmann's Verfahren aufbaute. Neuhaufs hat die Gröfse des Kornes der von ihm nach den Angaben von Valenta[3]) hergestellten Platten vor und nach der Entwickelung gemessen und gleich 0,0001 bis 0,0003 bezw. 0,0005 bis 0,0015 mm gefunden. Er giebt folgende Regeln für die Herstellung von guten Trockenplatten zu obigem Zwecke:

---

[1]) Americ. Mikr. Journ. **14**, 329. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 186. — [3]) Die Photographie in natürlichen Farben. Halle a. S. 1894. (Siehe unser Ref. d. Jahrb. 3, 535.)

1. Zur Vermeidung der Schlierenbildung sind die Platten vor dem Gusse mäfsig anzuwärmen und nach dem Centrifugiren schnell in horizontaler Lage erstarren zu lassen.

2. Die unmittelbar nach dem Erstarren gewaschenen Platten sollen bei einer Temperatur, welche nahe dem Schmelzpunkte der Gelatine, 25° C., liegt, getrocknet werden.

3. Die zur Färbung der Emulsion verwendete Cyaninlösung ist jedesmal vor dem Gebrauche frisch anzusetzen.

4. Die getrockneten Platten sind in warmen, trockenen Räumen aufzubewahren und auch in einem solchen in die Cassets einzulegen.

5. Das Quecksilber mufs öfters filtrirt werden. Neuhaufs verwendet eine vierfache Lage Tüll hierzu (besser eignet sich ein $^1/_2$ m langes Glasrohr, das unten mit Leder verschlossen ist, durch welches das Quecksilber unter dem Drucke der überstehenden Quecksilbersäule geprefst wird — Anmerk. d. Ref.).

6. Das nach dem Exponiren der Bildschicht anhaftende Quecksilber ist vor dem Entwickeln durch Reiben mit einem sauberen Lederlappen zu entfernen.

Einen ähnlichen Apparat, wie ihn Ives unter dem Namen Heliochromoskop (siehe unser Refer. d. Jahrb. 1894) zuerst beschrieben hat, wurde für Bilder mit stereoskopischer Wirkung von Nachet in Paris construirt [1]).

[Der Apparat giebt recht hübsche Resultate, ohne die Lebhaftigkeit der Ives'schen Darstellungen zu erreichen. Das Spiegelglas, welches unter 45° geneigt ist und sowohl als Reflector als auch zur Durchsicht bestimmt ist, wird von Nachet sehr schwach verplatinirt, so dafs das Glas sehr transparent und doch viel stärker spiegelnd als gewöhnliches Glas ist. Anmerk. der Ref.]

Auch Karl Zink [2]) in Gotha construirt einen analogen Apparat, den er „Photopolychromoskop" nennt. Er geht gleichfalls vom Ives'schen „Photochromoskop" aus, bringt hinter den drei Diapositiven entsprechend rothe, grüne und blauviolette Gläser an (ebenso wie Ives) und vereinigt diese Dreifarben-Diapositive zu einem polychromen Diapositiv. Sein Apparat ist einfacher als der Ives'sche, indem er die Zahl der Spiegelungen auf drei herabmindert.

Unter dem Namen „Charbon velours Process" wurde von V. Artique [3]) ein Kohledruckverfahren veröffentlicht. Das neue Pigmentpapier, welches bei der eigenartigen Behandlung, die der

---

1) Moniteur de Photogr. 1894, p. 35. — 2) Deutsche Photogr. Ztg. 19, 67. — 3) Anleitung zur Ausführung des neuesten Kohleverfahrens ohne Uebertragung von Victor Artique. Karlsruhe 1894.

Erfinder für dasselbe vorschreibt, sehr schöne sammetschwarze Bilder liefert, die den Eindruck von Kupferdrucken machen, besitzt eine schwach rauhe, tiefschwarze Oberfläche und dürfte dessen Schicht aus Gummi, Leim und feinst vertheiltem Rufs bestehen. Das Arbeiten mit diesem Papiere läfst sich eintheilen in:

1. Sensibilisiren des Papieres;
2. Copiren unter Zuhülfenahme eines Photometers;
3. Entwickeln des unsichtbaren Bildes.

Das Sensibilisiren geschieht in der Weise, dafs man das Papier auf der Rückseite mit einer Lösung von 5 proc. kalter Kaliumbichromatlösung bestreicht und dieses Bestreichen 10 Minuten lang fortsetzt. Darauf wird der Ueberschufs der Lösung mittelst eines trockenen Pinsels entfernt und das Papier in einem dunklen Raume, am Bindfaden aufgehangen, getrocknet.

Nach dem Trocknen ist es lichtempfindlich geworden und soll nun möglichst rasch verarbeitet werden.

Das Copiren erfolgt im gewöhnlichen Copirrahmen, da aber das Bild nicht sichtbar ist, mufs natürlich ein Photometer benutzt werden, und eignet sich hierzu jedes Photometer, z. B. das Vogel'sche oder Sawyer'sche Scalenphotometer, welches einen Streifen Celloidinpapier, für das die Copirzeit des betreffenden Negativs ermittelt wurde, enthält. Man legt das Photometer gleichzeitig mit dem Pigmentpapier aus und copirt bis zum ermittelten Grade der Scala.

Die Entwickelung des Bildes geschieht nicht wie bei den gewöhnlichen Pigmentpapieren mit warmem Wasser, sondern wird in der Art durchgeführt, dafs man das Papier mit reinem, kaltem Wasser, durch Durchziehen befeuchtet und mit Klammern (Schicht nach oben) auf einer Glasplatte befestigt. Man giefst nun eine Mischung von feinstem Sägemehl und Wasser von 27° C. so lange über das steil zu haltende Papier, bis das Bild in allen seinen Details zu sehen ist. Dann wird die Copie in kaltes Wasser gelegt, bis die gelbe Farbe des Papiers verschwunden ist, und das Papier freiwillig trocknen gelassen, eventuell vorher in einer 5 proc. Alaunlösung die Schicht gehärtet. Das Verfahren hat den Vorzug vor anderen Druckverfahren, dafs man durch entsprechende Leitung des Entwickelungsprocesses härtere und weichere Bilder erzielen kann und dafs diese Bilder sehr haltbar sind.

Ueber die Verwendbarkeit des Zinkstaubes zum Ausfällen von Edelmetallen aus photographischen Abfalllösungen berichtete Dr. A. Stiebel[1]).

Die neuerdings häufige Anwendung von Tonfixirbädern vermehrt nun die Nothwendigkeit für den Chemiker, welcher sich

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 17.

mit der Wiedergewinnung von Edelmetallen aus solchen Lösungen zu beschäftigen hat, ein Mittel zur Hand zu haben, welches billig und im Stande ist, aus sehr verdünnten Lösungen die Edelmetalle, Gold, Silber, Platin, bei Gegenwart von Salzen, welche die Fällung zuweilen hindern, quantitativ zu fällen.

Ein solches Mittel ist der Zinkstaub; die Lösungen werden neutralisirt, mit der nöthigen Menge Zinkstaub versetzt und geschüttelt.

Die Vortheile dieses Verfahrens vor dem bisher gebräuchlichen mit Schwefelleber sind folgende:

1. wird Gold, Silber und Platin in einer Operation erhalten;

2. umgeht man das Ansäuern der Schwefelleberlösung und vermeidet die Entwickelung von gröfseren Mengen Schwefelwasserstoff;

3. arbeitet die Methode sehr rasch, kleine Mengen Edelmetalle werden von gröfseren Mengen des Fällungsmittels umschlossen und setzen sich daher rasch zu Boden.

Man verwende fünfmal so viel Zinkstaub, als man Edelmetalle vermuthet und trachte den Zinkstaub möglichst gleichmäfsig in der Flüssigkeit zu vertheilen. A. Lainer[1]) bestätigt die Verwendbarkeit dieses Verfahrens.

---

[1]) Photogr. Corr. 1894, S. 10.

SACH-REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

H.

I.

N.

O.

P.

T.

AUTOREN-REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Berichtigungen.

S. 86, Anm. 4 lies 1423 statt 1432.
S. 151, Z. 17 v. o. lies Morrell statt Morell.
S. 157, Anm. 3 lies Morrell statt Morell.
S. 169, Z. 1 v. o. lies C. Eberhardt statt E. Eberhardt.
S. 230, Z. 2 v. o. „ Looft statt Loft.
S. 237, Anm. 2 lies R. Anschütz statt K. Anschütz.
S. 252, „ 2 „ 2178 statt 2127.
S. 269, Z. 13 v. o. lies Vellosin statt Vellorin.
S. 284, Anm. 3 lies 937 statt 992.
S. 288, Z. 8 v. o. lies Bittò statt Bittó.
S. 309, Z. 21 v. o. lies H. Walbaum statt K. Walbaum.
S. 311, Anm. 9 lies Lieb. Annalen, 282. Bd., S. 247.
S. 387, Anm. 10 lies R. Kifsling statt Kiefsling.
S. 394, Z. 9 v. o. lies Andresen statt Andressen.
S. 434, Anm. 2 lies 146 statt 116.
S. 447, Z. 21 v. o. lies Hayduck statt Heyduck.
S. 482, Anm. 2 lies Merz statt Mery.
S. 553, Z. 8 v. o. lies Ullmann statt Ullman.
S. 573, Z. 14 v. o. lies Thies statt Thiefs.